Münster.1931.Nº2 Phil. Diss.

Chemie

Der Einfluß des Magnesiumoxyds auf die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

Vorgelegt von

Fritz Petry

aus Lübbecke.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1929

Dekan: Herr Prof. Dr. Münscher
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. R. Schenck

1931

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater

Das technisch wichtige und chemisch so interessante System Fe-C-O hat viele in- und ausländische Forscher angeregt, sich mit den komplizierten Umsetzungen zwischen den Oxyden und Karbiden des Eisens zu befassen. Doch konnten diese Arbeiten nur als Beiträge zu diesem Problem gelten, und die zum Teil sich widersprechenden Ergebnisse ergaben immer mehr die Notwendigkeit, durch systematische Behandlung unter streng vergleichbaren Versuchsbedingungen die verwickelten Beziehungen zu entwirren. Nur so war es möglich, störende Einflüsse zu erkennen und zu beseitigen. Dieser Aufgabe hat sich seit etwa 25 Jahren R. Schenck unterzogen, und es ist ihm gelungen, mit einer Anzahl von Mitarbeitern diese Frage endgültig zu lösen und ein Raummodell zu konstruieren, in dem man sich in einem Temperaturintervall von 600° bis 1100° über die Verhältnisse des Systems leicht orientieren kann.

Das relativ einfache Ergebnis der großen Arbeitsreihe läßt die theoretischen und experimentellen Schwierigkeiten der Forschungsarbeiten nicht mehr erkennen. Die vielfachen Umsetzungen der Oxyde und Karbide des Eisens, ihre Löslichkeit ineinander, der Zerfall des Eisenoxyduls in Eisenoxyduloxyd und metallisches Eisen sowie die Reaktion des Eisenoxyduls mit elementarem Kohlenstoff verdunkelten die Ergebnisse der Messungen und machten ihre Deutung fast unmöglich. Die größten Schwierigkeiten bereiteten sekundäre Einflüsse des Gefäßmaterials. Bei mehreren Untersuchungen wurden Schiffchen von Magnesia benutzt, oder es wurde Schwammeisen auf poröser Unterlage, auf Magnesit, niedergeschlagen; diese Beimengungen verursachten Knicke in den Kurven und Streuungen in den Gasanalysen, die zu Fehlschlüssen führten und die Deutung der Messungen sehr erschwerten.

Die im Chemischen Institut zu Münster von der Schenck'schen Schule benutzte Arbeitsmethode ist kurz folgende.

Einer genau abgewogenen Menge Eisenoxyd wird bei konstanter Temperatur durch gemessene Portionen Kohlenoxyd Sauerstoff entzogen. Das aufgegebene Gas bleibt bis zur Gleichgewichtseinstellung mit dem Bodenkörper in Berührung und wird dann auf seinen Gehalt an Kohlendioxyd

untersucht. Aus der Menge des Gases und seiner prozentualen Zusammensetzung läßt sich leicht die dem Bodenkörper entzogene Menge Sauerstoff berechnen. Trägt man nun die entzogene Sauerstoffmenge als Abszisse und die zugehörigen Gaskonzentrationen als Ordinate graphisch auf, so ergeben sich bestimmte Kurven, die als isotherme Abbaukurven bezeichnet werden können. Diese Abbaukurven bestehen aus geraden horizontalen Stücken, die durch mehr oder weniger steil abfallende Linien verbunden sind. Aus theoretischen Gründen, die sich bei Anwendung der Gibbs'schen Phasenregel ergeben, müssen die geraden Stücke bivarianten, die steilen Aeste trivarianten Gleichgewichten entsprechen. Solche Isothermen sind von R. Schenck und Th. Dingmann [1]) in der Abhandlung: „Systematische Untersuchungen über die Reduktions- und Oxydationsbeziehungen zwischen den Eisenoxyden, Eisen, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd" in größerer Anzahl aufgeführt. Sie bestehen aus zwei geraden und zwei steilen Kurvenstücken. Die geraden Horizontalen entsprechen Gleichgewichten zweier fester Phasen, den steilen Aesten solche mit einer festen Phase. Als Phasen des Bodenkörpers werden bei den bivarianten Gleichgewichten höheren Sauerstoffdruckes Eisenoxyduloxyd und Wüstit, bei denen niedrigeren Sauerstoffdruckes Wüstit und Oxoferrit angenommen, bei den steilen Aesten der Kurven Lösungsphasen variabler Konzentration von Wüstit und Oxoferrit. Technisch wichtig ist die auch von Matsubara [2]) und E. D. Eastman [3]) erkannte Tatsache, daß metallisches Eisen eine beträchtliche Menge Sauerstoff in Form von Eisenoxyduloxyd oder Eisenoxydul löst.

Die isothermen Profile des Raummodells weisen außer geraden Linien, die den Oxydations- und Reduktionsgleichgewichten entsprechen, auch gekrümmte Linien auf. Diese können nur druckabhängige bivariante Gleichgewichte darstellen, bei deren Einstellung sich eine Aenderung der Molekülzahl des reagierenden Gases vollzieht. Sie entsprechen einem Austausch des Kohlenstoffs zwischen Gasphase und Bodenkörper nach der Gleichung

$$2\ CO \rightleftharpoons C + CO_2.$$

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen zeigt sich je nach der Höhe des Druckes eine mehr oder weniger heftige Absorption des Gases, die nach Erreichung eines bestimmten Druckes zum Stillstand kommt. Während zunächst Druck und Gaszusammensetzung sich ständig ändern, wird ein Punkt erreicht, bei dem Druck und Gaszusammensetzung

konstant bleiben. Die Einstellung des Reaktionsdruckes und die gleiche Zusammensetzung der Atmosphäre lassen sich wiedererhalten, wenn man den Reaktionsraum evakuiert und aus dem Bodenkörper neues Gas entwickeln läßt. Dieser Punkt ist der Punkt eines univarianten Gleichgewichtes.

Das Auftreten eines solchen univarianten Gleichgewichtes wurde zuerst von R. Schenck entdeckt, und die Untersuchungen mit Heller, Falke, Semiller, Nippert, Savelsberg, Kesting, Dingmann, Pratje und Bökmann sollten die Phasenverhältnisse klären. Denn da die Phasenregel drei feste Phasen fordert, mußte außer Oxoferrit und Wüstit noch eine dritte vorhanden sein, die als karbidische Lösungsphase erkannt wurde. Durch die Untersuchungen J. Bökmanns [4]) gelang es, die Verhältnisse vollständig zu klären. Es zeigte sich, daß nicht ein, sondern zwei Univarianzpunkte oberhalb 575° auftreten, und daß eine feste ternäre Lösung von Eisen, Eisenoxyduloxyd oder Eisenoxydul in Eisenkarbid der „Oxoaustenit" mit den oxydischen Phasen im Gleichgewicht steht.

Da nun, wie schon erwähnt, durch Beimengung von Magnesia beträchtliche Verschiebungen der Gleichgewichtslagen erzielt wurden, zeigte es sich nötig, mit genau definierten Bodenkörpern bestimmten Eisen- und Magnesiumoxydgehaltes die Versuche zu wiederholen und quantitativ die Veränderung der Gleichgewichtseinstellungen zu verfolgen. Während die Bestimmung der Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte von Herrn Dr. Ebert ausgeführt wurden, erstreckte sich meine Aufgabe darauf, die Lage der Zementationsgleichgewichte durch quantitativen Abbau physikalischer Mischungen von Eisenoxyd und Magnesiumoxyd mit Eisenkarbid durchzumessen.

---

1. Experimenteller Teil.

a) Bodenkörper.

1. Eisenkarbid.

Das mir von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Schenck zur Verfügung gestellte Eisenkarbid war in dem Forschungslaboratorium der Vereinigten Stahlwerke zu Dortmund nach nach dem Verfahren von Foerster, Mylius und Schoene [5]) hergestellt. Zur Darstellung wurde durch Zusammenschmel-

zen von Elektrolyteisen und Holzkohle ein perlitischer Stahl gewonnen, dem durch vierundzwanzigstündiges Anlassen auf 700° C nach den Erfahrungen von E. Maurer und F. Hartmann [6]) eine körnige Struktur erteilt wurde. Die Analyse dieses Eisenkarbids sollte nach Angabe des Forschungs-Instituts ergeben: 6,63 % C, 93,22 % Fe, 0,022% S. Eine von mir ausgeführte Analyse ergab etwas andere Werte, nämlich: 6,52 % C, 92,22 % Fe und Spuren von Schwefelsäure. Die Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgte durch Verbrennung mit Sauerstoff im Marsapparat. Das Eisen wurde oxydimetrisch und gravimetrisch bestimmt. Die Differenz der Analysen ist durch aufgenommenen Sauerstoff zu erklären, eine Erscheinung, die auch von J. Bökmann beobachtet wurde. Auch Mittasch und Kuß [7]) berichten von einer, sogar in Kohlendioxyd-Atmosphäre erfolgten Oxydation ihres Zementitpräparates, das allerdings nicht körnige Struktur besaß. Da nach Untersuchungen von R. Schenck mit Giesen, Walter und Stenkhoff [8]) das Eisenkarbid durch Säuren eine Spaltung in Eisen und Kohlenwasserstoffe bezw. in Kohlenstoff und Wasserstoff erleidet, wurde der Entfernung der Schwefelsäure besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Zu diesem Zwecke wurde das Karbid auf einem Filter mit ausgekochtem heißen Wasser so behandelt, daß es immer von der Waschflüssigkeit bedeckt war. Nach etwa zwanzigmaligem Waschen wurde zuerst mit Alkohol, dann mit trockenem Aether nachgespült. Nun wurde das Präparat in einem Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd vorgetrocknet. Um sämtliche Spuren von Feuchtigkeit und alle adsorbierten Gase zu entfernen, wurde das Eisenkarbid im Hochvakuum langsam bis 300° erhitzt und alles sich entwickelnde Gas mit einer Töplerpumpe abgepumpt. Die Gasentwicklung war sehr gering, meßbare Drucke wurden nicht erzielt.

Kurz nach der Veröffentlichung der Abhandlungen IV [9]) und V [10]) von R. Schenck über „Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxidations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen" erschien eine Arbeit von Tammann und Ewig [11]) „Zur Kenntnis des Eisenkarbids", deren Ergebnisse die Resultate der umfangreichen Arbeiten Schenck's in Frage stellten. Infolgedessen habe ich auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Schenck die Vorbereitung des Zementits für die Gleichgewichtsuntersuchungen mit der Verfolgung des Problems der Beständigkeit des Eisenkarbids verbunden. Bis 300° hatte ich alles entwickelte Gas abge-

pumpt. Nun wurde die Temperatur langsam auf 500° erhöht und in Zwischenräumen von einigen Tagen sämtliches entwickelte Gas dem Reaktionsraum entnommen, gemessen und der Gasanalyse unterworfen. Die Resultate sind folgende:

Einwage = 25,62 g Fe_3C.

Datum	760 mm ccm 0°	Analyse	t = 500° C
		CO_2 = 48,02 %	H_2 = 7,12 %
7. 12. 27	10,10	CO = 43,28 %	CH_4 = 0,59 %
		N_2 = 0,99 %	
		CO_2 = 48,22 %	H_2 = 3,89 %
14. 12. 27	9,25	CO = 46,70 %	CH_4 = 0,97 %
		N_2 = 0,22 %	
		CO_2 = 52,83 %	H_2 = 0,77 %
19. 12. 27	9,88	CO = 46,40 %	CH_4 = —
		N_2 = —	
22. 12. 27	7,90	CO_2 = 52,65 %	H_2 = 2,14 %
		CO = 45,20 %	CH_4 = —
29. 12. 27	7,10	CO_2 = 53,61 %	H_2 = 1,93 %
		CO = 44,46 %	CH_4 = —
	Die Temperatur wurde auf 530° erhöht.		
7. 1. 28	14,70	CO_2 = 51,36	
		CO = 48,62	Restgas = 0,02 %

Es zeigt sich also, daß im wesentlichen Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd als Zersetzungsprodukte des Zementits auftreten. Sie entstehen durch die Einwirkung von Eisenkarbid auf Eisenoxyde nach den Gleichungen

$$Fe_3O_4 + 2\ Fe_3C \rightleftharpoons 9\ Fe + 2\ CO_2$$
$$Fe_3O_4 + 4\ Fe_3C \rightleftharpoons 15\ Fe + 4\ CO.$$

Eine quantitative Verfolgung der Gasentwicklung war nun zwecklos, da diese nur noch von dem Grade der Sauerstoffaufnahme, d. h. vom Oxydgehalt des Präparates abhängig sein konnte. Die geringe Methan- und Wasserstoffmenge kann zwanglos auf Adsorption von Feuchtigkeit zurückgeführt werden.

Das zu den Versuchen von Tammann und Ewig verwendete Eisenkarbid wurde aus einem perlitischen Stahl durch Lösen in Salzsäure gewonnen. Die Zusammensetzung dieses Stahles war: 0,91 % C, 0,07 % Si, 0,13 % Mn; der Rest bestand aus metallischem Eisen. Der so erhaltene graue Schlamm wurde mit Alkohol und Aether gewaschen

und bei 100° im Kohlendioxydstrom getrocknet. Eine Analyse des Karbids ist nicht angegeben. Dieses Präparat wurde in einem dickwandigen Glasrohr auf 500° erhitzt. Nach etwa 5 Stunden wurde durch magnetometrische Messungen festgestellt, daß das Karbid vollständig zerfallen war. Es zeigte sich ferner, daß 1 gr des Zementits beim Erhitzen von 300° bis 700° ca. 100 ccm Gas folgender Zusammensetzung entwickelt hatte:

CO_2 = 14,75%, H_2 = 39,30%, ungesättigte K.W. = 1,65%
CO = 33,20%, CH_4 = 3,1%, N_2 (als Rest) = 8%.

Während also 1 gr des Ewig'schen Präparates beim Erhitzen von 300° bis 700° 100 ccm Gas lieferte, entwickelten 25,62 gr des von mir benutzten Zementits 58,93 ccm, 1 gr also nur 2,30 ccm Gas, das fast nur aus reinen Kohlenoxyden bestand. Das Präparat von Tammann zerfiel nach fünfstündigem Erhitzen auf 500°. Unser Präparat war nicht nur nach fünfwöchentlichem Erhitzen noch unzerfallen, sondern konnte sogar bei 650° bei einer Versuchsdauer von 197 Tagen bis auf 0,06 % seines Kohlenstoffgehaltes abgebaut werden (Tabelle 1).

Tammann führt die geringe Beständigkeit seines Eisenkarbides auf die Adsorption dieser großen Gasmenge zurück. Eine einfache Ueberschlagsrechnung zeigt jedoch, daß es sich nicht um eine Adsorptionserscheinung von Gasen handeln kann. Einmal käme einem Stoff, der bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck etwa das Hundertfache seines Volumens an Gas adsorbiert, ein besonders hohes Adsorptionsvermögen zu, das kaum von den besten Adsorptionsmitteln erreicht wird, anderseits würde der hohe Kohlenstoffgehalt der Gase einen beträchtlichen Fehler bei der Analyse hervorrufen. Das Eisenkarbid Fe_3C enthält 6,68 % Kohlenstoff, 1 gr Fe_3C also 0,067 gr C, 52,70 ccm der C-haltigen entwickelten Gase $\frac{12 \cdot 52{,}70}{22400} = 0{,}028$ gr Kohlenstoff. Man hätte also statt 6,68% C etwa 9% finden müssen.

Doch läßt sich das Auftreten dieser großen Gasmengen leicht deuten. Die Kohlenoxyde sind Umsetzungsprodukte des Karbids mit den Oxyden des Eisens. Das Auftreten der großen Mengen an Wasserstoff und Methan kann nach den Ergebnissen der Untersuchungen von R. Schenck und R. Stenkhoff nur dem Einfluß von adsor-

bierter Säure zugeschoben werden. Hier tritt der Zerfall nach den Gleichungen ein:

$$Fe_3C + 6\,H' = 3\,Fe + CH_4 + H_2$$
$$Fe_3C + 6\,H' = 3\,Fe + C + 3\,H_2.$$

Ueber ein Drittel des verfügbaren Kohlenstoffs wurde also schon durch Entwicklung der C-haltigen Gase verbraucht. Es ist klar, daß die schlammige Beschaffenheit des Materials von Tammann und Ewig das Auswaschen der Säurereste sehr erschweren mußte.

Aus den aufgeführten Arbeiten ist nur der Schluß zu ziehen, daß die Beständigkeit des Zementits lediglich von seiner Darstellungsart abhängig ist. Es müssen folgende Forderungen erfüllt werden: 1. möglichst großes Korn und kleine Oberfläche, 2. weitgehende Entfernung der aus der Säurelösung aufgenommenen Fremdstoffe. Diese Forderungen werden durch die thermische Vorbehandlung unseres Präparates erfüllt, die kristallines Material erhalten läßt, das leichter von Säuren und Gasen zu reinigen ist, als das feine Pulver Tammanns.

Andere Forscher haben sich die Vorteile der thermischen Behandlung zu Nutze gemacht. So Phragmen und Westgren [12]) bei ihren röntgenologischen Untersuchungen des Eisenkarbids, ferner Takeo Watase [13]) bei der Bestimmung der Verbrennungswärme dieser Verbindung. Zur Trennung des Zementits vom Eisen benutzten sie den Unterschied der galvanischen Potentiale.

---

2. Oxydische Mischungen.

Zur Darstellung der Mischungen von Eisen- und Magesiumoxyd wurde Eisennitrat und gebrannte Magnesia benutzt, die von E. Merck bezogen waren. Das Eisennitrat wurde in destilliertem Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und der Gehalt an Eisenoxyd durch Analyse genau ermittelt. Das Magnesiumoxyd wurde in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst und ebenfalls der Gehalt an MgO durch Analysieren festgestellt. Es wurden nun drei Bodenkörper verschiedenen Magnesiumoxydgehaltes hergestellt und zwar im Verhältnis 2 Fe_2O_3 : 1 MgO, Fe_2O_3 : MgO und Fe_3O_2 : 10 MgO. Zu diesem Zwecke wurden genau abgewogene Mengen der beiden Lösungen in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeengt und

dann über freier Flamme unter ständigem Rühren in ihrem Kristallwasser geschmolzen und zur Entfernung der Stickoxyde stark geglüht. Die zum Teil schlackige Substanz wurde nun in einem Porzellanmörser fein gepulvert und in kleinen Portionen im Tiegelofen nachgeglüht. Das im Achatmörser nochmals staubfein verriebene Material wurde nun in der Versuchsapparatur unter dauerndem Abpumpen auf 500° erhitzt, um restliche Stickoxyde zu entfernen und alles noch vorhandene Magnesiumkarbonat zu zersetzen. Sobald kein Gas mehr entwickelt wurde, wurde die Temperatur auf 700° erhöht und die Substanz mehrere Tage bei dieser Temperatur getempert, um möglichst homogenes Material zu erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der so vorbehandelte Bodenkörper in gut schließende Wägegläschen eingefüllt und im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Die Analysen ergaben folgende Werte:

	berechnet:	gefunden:
1. $2\ Fe_2O_3 + MgO$	88,80% Fe_2O_3	90,00% Fe_2O_3
	11,20% MgO	10,00% MgO
2. $Fe_2O_3 + MgO$	79,84% Fe_2O_3	81,16% Fe_2O_3
	20,16% MgO	18,84% MgO
3. $Fe_2O_3 + 10\ MgO$	28,37% Fe_2O_3	28,52% Fe_2O_3
	71,63% MgO	71,48% MgO

Sie zeigten also eine den gewünschten Konzentrationen angenäherte Zusammensetzung.

Das bei einigen Versuchen benutzte Kohlenoxyd wurde durch Eintropfen von konz. Ameisensäure in konz. Schwefelsäure dargestellt. Beide Säuren wurden in der Qualität „pro Analysi" von E. Merck bezogen. Das sich entwickelnde Gas wurde mit konz. Kalilauge gewaschen, durch ein U-Rohr mit festem Aetzkali geleitet und zum Schluß mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Das trockene, reine Kohlenoxyd wurde in einem Quecksilbergasometer aufbewahrt.

b) Apparatur.

Die Versuchsapparatur war im großen und ganzen dieselbe, wie sie schon seit längeren Jahren von der Schenck'schen Schule für Gleichgewichtsmessungen benutzt wird. Die Substanz wird in einem Schiffchen in ein 50 cm langes, einseitig geschlossenes Rohr von Berliner Porzellan eingeführt. Dann wurde das Porzelanrohr auf einen eingeschliffenen Glasschliff geschoben und mit Picein abgedichtet.

Der Schliff war mit dem Manometer 1 verbunden, an dem der im Reaktionsraum A herrschende Druck abgelesen werden konnte. Das Prinzip ist also das des Luftthermometers. Der tote Raum im Reaktionsrohr wurde mit einem dicken Porzellanstab ausgefüllt.

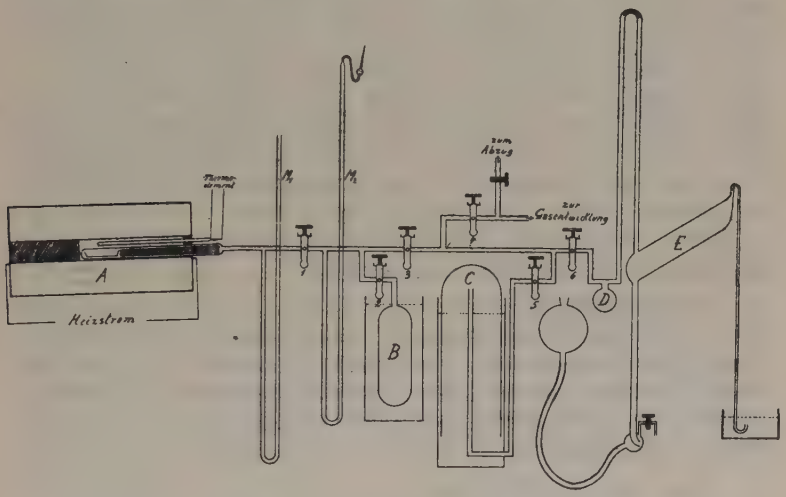


Fig. 1.

Dieser Reaktionsraum war von dem übrigen Teil der Apparatur durch den Hochvakuumhahn 1 abgeschlossen. Dieser zweite Teil besteht aus dem Meßraum zwischen den Hähnen 1, 2, 4, 5 und 6, der Töplerpumpe E mit Trockengefäß D und dem durch Hahn 5 abgeschlossenen Quecksilbergasometer C. Die Eichung des Meßraumes wurde nach einem von Hüttig angegebenen Verfahren vorgenommen. Eine genaue Beschreibung ist von R. Schenck und Th. Dingmann[1]) angegeben. Der Querschnitt das Manometers 2 wurde durch Auswiegen mit Quecksilber, das Volumen des Reservoirs B durch Auswiegen mit luftfreiem, ausgekochten Wasser bestimmt. Die Töplerpumpe diente zum Evakuieren von Reaktionsraum und Apparatur und zur Entnahme der Gasanalyse. Das Trockengefäß wurde mit Phosphorpentoxyd gefüllt und vor jedem Versuch längere Zeit mit der übrigen Apparatur verbunden, um jede Spur von Feuchtigkeit aus Röhrensystem und Substanz zu entfernen.

Das Reaktionsrohr befand sich in einem 60 cm langen Ubbelohdeofen. Der Raum zwischen Reaktions- und Heiz-

rohr wurde, um in der Länge des Schiffchens konstante Temperatur zu erhalten, ganz mit massiven Porzellanstäben ausgefüllt. Auf der Vorder- und Hinterseite wurde er mit Asbestpfropfen fest verschlossen.

Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Platin und Platinrhodium, das umgeben von einem dünnen, gasdichten Porzellanröhrchen so in das Heizrohr eingeführt wurde, daß die Lötstelle mitten über dem Schiffchen zu liegen kam. Die freien Enden des Elements wurden in einen mit Glyzerin gefüllten Thermostaten eingetaucht und mittels einer isolierten Kupferdrahtleitung mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske verbunden. Um Apparatur und Raum besser auszunutzen, wurde mit 2 Oefen mit je 2 Rohren gearbeitet. Die Manometer waren zur genaueren Ablesung auf Spiegelskalen montiert.

Als Heizstromquelle diente der Stadtstrom. Um möglichst jede Stromschwankung auszuschließen, wurden 2 Akkumulatorenbatterien von einer Kapazität von je 435 Ampérestunden parallel als Puffer geschaltet. Außerdem wurden zur Konstanthaltung des Stromes entsprechend der Stromentnahme Eisen-Wasserstoff-Widerstände eingebaut.

Das bei den Versuchen zu analysierende Gas bestand nur aus einer Mischung von Kohlenmonoxyd- und dioxyd. Die Analysenapparatur, die ebenfalls schon seit Jahren im hiesigen Institut benutzt wird, beruht im Prinzip auf Druckmessung bei gleichem Volumen und konstanter Temperatur vor und nach der Absorption des Kohlendioxydes.

Durch Oeffnen von Hahn 1 strömt eine kleine Menge des Gases aus dem Raum A in den Meßraum. Mittels der Töplerpumpe wird das Gas in das mit Quecksilber gefüllte Analysengefäß gepreßt. Dieses besteht aus einem an einen Schliff angesetzten Hohlkörper aus Glas. An den Schliff ist außerdem ein Glasmantel angeschmolzen. Der Zwischenraum zwischen Mantel und Hohlkörper wird mit Wasser ausgefüllt. Das mit Gas gefüllte Gefäß wird nun auf den Glaskonus des offenen Endes eines Barometers gesetzt. Mit dem Manometer ist ein mit Quecksilber gefülltes Niveaugefäß verbunden. Durch Heben oder Senken dieses Gefäßes wird das Quecksilber auf eine bestimmte Marke eingestellt, die an dem Mantel des Analysengefäßes eingeätzt ist. Mittels eines horizontal drehbaren Fernrohres wird der Stand der Marke auf der Spiegelskala abgelesen. Die Differenz zwischen Marke und Barometersäule entspricht dem

Druck des Gases. Nun wird das Gas in ein Röhrchen übergeführt und das Kohlendioxyd durch ein angefeuchtetes Stückchen Aetzkali absorbiert. Das Restgas wird wieder in das Analysengefäß gepreßt und das Quecksilber wieder auf die gleiche Marke eingestellt. Sämtliche Umfüllungen werden unter Quecksilber vorgenommen. Der bei derselben Temperatur abgelesene Druck entspricht nun dem Partialdruck des Kohlenoxydes. Nach den Ansatz: $P\,(co + co_2) : P\,co = 100 : x$ berechnet sich leicht der Prozentgehalt der beiden Komponenten. Die Analyse hat den Vorteil, auch bei kleinen Mengen von 1—2 ccm noch auf 0,02% genaue Werte zu liefern.

c) Versuche.

Durch die von J. Bökmann ausgeführten Messungen war es gelungen, die Zementationsgleichgewichte des Systems Fe-C-O genau zu bestimmen. Seine durch quantitativen Abbau von Eisenoxyd mit Eisenkarbid erhaltenen Werte stimmten mit anderen durch Einwirken von Kohlenoxyd auf metallisches Eisen erhaltenen gut überein. Zur Klärung der Verhältnisse bei den Kohlungsgleichgewichten des Systems Fe-C-O-MgO schien dieser Weg ebenfalls der gegebene zu sein.

Es wurden genau abgewogene Mengen der getemperten Oxydmischungen mit bestimmten Mengen Eisenkarbid in mehreren Wägegläschen durch intensives Rühren mit einem Platinspatel gemischt. Diese Mischungen wurden vorsichtig in Schiffchen überführt und in die Apparatur eingebaut. Nun wurde, damit das feine Pulver nicht verspritzte, langsam und vorsichtig evakuiert. Zur Prüfung auf Dichtigkeit blieb die Apparatur zwei Tage in Verbindung mit dem Trockengefäß im Hochvakuum stehen. Dann wurde der Ofen langsam bis 300° angeheizt und alles sich entwickelnde Gas abgepumpt, bis die Gasabgabe vollkommen aufhörte. Sobald dies erreicht war, wurde die Temperatur des Ofens schnell erhöht. Als Versuchstemperatur wurde 650° gewählt. Einerseits lagen hier von Herrn Dr. Ebert ausgeführte Messungen über die Reduktions- und Oxydationsgleichgewichte desselben Systems vor, andererseits zeigten die Bökmann'schen Versuche, daß die Höhe der Reaktionsdrucke eine gute Beobachtung zuließen. Sobald das Millivoltmeter 650° anzeigte, wurden die sich zuerst noch rapide ändernden Drucke in kürzeren Zwischenräumen bis zur Gleichgewichtseinstellung abgelesen.

Die folgenden Tabellen zeigen deutlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge der Zuschläge, außerdem macht sich die auch von J. Bökmann beobachtete Tatsache bemerkbar, daß die Drucke zuerst schnell steigen bis weit über den Gleichgewichtsdruck hinaus und dann langsam wieder abfallen.

Fe_2O_3 . MgO					Fe_2O_3 . MgO				
Monat	Tag	Stunde	Druck	Dauer in Std.	Monat	Tag	Stunde	Druck	Dauer in Std.
II.	3.	15^{00}	623,8		II.	3.	15^{00}	601,1	
		16^{00}	649,9	1			16^{00}	756,4	1
		17^{00}	666,1	2			18^{00}	760,0	3
		18^{00}	685,6	3			19^{00}	769,3	4
		19^{00}	690,0	4			20^{00}	789,2	5
		20^{00}	699,7	5			21^{00}	798,2	6
		21^{00}	708,1	6			22^{00}	800,0	7
		22^{00}	712,8	7			23^{00}	788,9	8
		23^{00}	715,6	8		4.	9^{00}	785,6	18
	4.	9^{00}	759,9	18			15^{00}	763,7	24
		11^{00}	755,1	20			19^{00}	747,2	28
		15^{00}	729,1	24		5.	14^{00}	724,7	47
		19^{00}	718,7	28		6.	10^{00}	707,1	67
	5.	14^{00}	706,2	43			15^{00}	696,3	72
	6.	10^{00}	693,6	62			20^{00}	690,0	77
		15^{00}	687,4	67		7.	11^{00}	686,7	92
		20^{00}	694,0	72			20^{00}	679,0	101
	7.	11^{00}	694,0	88		8.	10^{30}	655,3	115
						9.	20^{00}	651,4	125
						10.	20^{00}	630,1	149
						11.	12^{00}	621,8	165
						12.	9^{00}	621,7	187

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1—4 zusammengestellt. Neben den Druckwerten sind die entnommenen Gasmengen, deren Prozentgehalt an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und die danach berechneten dem Bodenkörper entzogenen gr Sauerstoff und Kohlenstoff angeführt. Außerdem wurden die im System verbleibenden Mengen dieser Elemente in Prozenten angegeben.

Die Messungen wurden folgendermaßen vorgenommen: Sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, d. h. im

Laufe eines Tages eine Druckänderung nicht mehr bemerkbar war, wurde ein Teil des Gases durch Oeffnen von Hahn 1 in den evakuierten Meßraum gelassen, gemessen und analysiert. Aus der Menge des entzogenen Gases und seiner Zusammensetzung wurde die entzogene Sauerstoff- und Kohlenstoffmenge berechnet. Auf die Druckerniedrigung reagierte der Bodenkörper durch neue Gasentwicklung Wieder wurde abgewartet bis eine Druckänderung nicht mehr zu beobachten war und dann die zweite Analyse entnommen. Ein Steigen des Druckes über die Gleichgewichtslage trat im Laufe des Versuches nicht mehr ein.

Sämtliche 4 Versuche wurden mit einem Ueberschuß der oxydischen Beimengungen angesetzt. Es sollte eine zweite Serie von Versuchen mit einem Ueberschuß von Eisenkarbid vorgenommen werden; doch haben wir wegen der, besonders gegen Ende der Messungen äußerst kleinen Reaktionsgeschwindigkeit und den kaum brauchbaren Ergebnissen auf eine Ausführung dieser Reihe verzichtet. Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Schenck habe ich versucht, die Gleichgewichte von der anderen Seite, durch Einwirkenlassen von Kohlenoxyd auf metallisches Eisen im innigen Gemenge mit Magnesiumoxyd, zu fassen.

Zu diesen Messungen wurden diesselben Bodenkörper benutzt wie bei den Versuchen 1—4. Um eine genaue Einwage zu erhalten, wurden die sorgfältig gereinigten Aloskaschiffchen zunächst im Sauerstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nun wurde die Substanz genau eingewogen und ebenfalls im Sauerstoffstrom erhitzt, bis zwei Wägungen übereinstimmten. Aus der so erhaltenen Eisenoxydmenge wurde der Gehalt an metallischem Eisen errechnet. Nun wurden Schiffchen und Substanz auf ca 700° erhitzt und das Eisenoxyd durch 12 stündiges Ueberleiten von reinem, trockenen Wasserstoff reduziert.

Sauerstoff und Wasserstoff wurden durch Elektrolysieren von etwa 30%iger Kalilauge mit Nickelelektroden hergestellt. Zur Reinigung von Fremdgasen passierte der Sauerstoff zunächst eine erhitzte oxydierte Kupferdrahtspirale zur Entfernung des Wasserstoffs und dann eine Waschflasche mit konz. Kalilauge, die zugleich als Blasenzähler diente, ein U-Rohr mit festem Aetzkali und zum Schluß ein Trockengefäß mit Phosphorpentoxyd. Der Wasserstoff wurde durch eine erhitzte reduzierte Kupferspirale vom Sauerstoff gereinigt. Die weitere Säuberung wurde ebenfalls durch Kalilauge, festes Aetzkali und Phos-

phorpentoxyd erzielt. Nun wurde der Bodenkörper im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und schnell in die Apparatur eingebaut. Dann wurde langsam unter ständigem Abpumpen auf 650° erhitzt und der Ofen auf diese Temperatur einreguliert.

Da durch die Ueberführung des Schiffchens in die Apparatur eine partielle Oxydation möglich war, wurde das Präparat einer kräftigen Nachbehandlung mit Wasserstoff unterworfen. Es wurde in etwa zweistündigen Pausen immer neue Mengen reinen Wasserstoffs aufgegeben und wieder abgepumpt. Nach dem Stehen über Nacht machte sich eine deutliche Druckabnahme im Reaktionsrohr bemerkbar, und an den kälteren Teilen des Reaktionsraumes hatte sich Wasserdampf kondensiert. Diese Behandlung wurde solange fortgesetzt, bis nach etwa 25maliger Gasaufgabe mit einer vollkommenen Reduktion gerechnet werden konnte. Vor den Vorbereitungen zu dieser Versuchsreihe war in die Apparatur eine dreistufige Quecksilberdampfstrahlpumpe eingebaut. Das erforderliche Vorvakuum wurde durch eine Hochvakuumleitung von großer Kapazität, die auch mit anderen Arbeitsplätzen in Verbindung stand, von einer Leybold'schen Oelpumpe verschafft. Als große Schwierigkeit erwies sich die vollkommene Entfernung des Wasserstoffs aus dem reduzierten Metall.

Erst nach neuntägigem Evakuieren mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe gelang es mir Hochvakuum zu erhalten. Nun wurde der Reaktionsraum mit dem Trockengefäß verbunden und die Apparatur wiederum zwei Tage im Hochvakuum stehen gelassen, um sämtliche Spuren Wasser zu entfernen. Nun wurde nochmals 5 Stunden evakuiert und dann endlich trockenes Kohlenoxyd aufgegeben. Die Vorbereitung dieser Versuche nahm eine Zeitspanne von etwa 4 Wochen in Anspruch.

Die Ergebnisse dieser Messungsreihe finden sich in den Tabellen 5—8.

Bevor ich auf die Besprechung der Versuchsergebnisse eingehe, möchte ich noch kurz die Materialfrage erörtern. Als Heizquellen erwiesen sich die erwähnten Ubbelohdeöfen bei der monatelangen Beanspruchung gut brauchbar. Es trat lediglich gegen Schluß der Versuche durch Vergasung der Kohle, dem Isolationsmittel, ein Mehrverbrauch an Strom auf, der der Veränderung der Wärmekapazität entsprach. Auch die Reaktionsrohre von Berliner Hart-

porzellan konnten bei beiden Versuchsreihen benutzt werden. Sie haben also eine 1½jährige Dauerbeanspruchung tadellos durchgehalten. Als Schiffchen wurden bei den Versuchen 3 und 4 solche aus Magnesia, bei den Messungen 1, 2 und 5--8 solche aus Aloskamasse verwandt. Die Magnesiaschiffchen zeigten sich nach dem Ausbauen deutlich angegriffen.

Die Frage des am besten geeigneten Schiffchenmaterials ist auf Grund der Angriffe von C. Benedicks und H. Löfquist von R. Schenck und Th. Dingmann[14]) besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß Aloskamasse bei mittleren Temperaturen ein vollkommen einwandfreies Gerätematerial für die Untersuchung der Eisengleichgewichte ist. Bis vor etwa 2 Jahren war, auf Grund optischer und analytischer Untersuchungen, die herrschende Meinung die, daß die Struktur dieser Masse die des Sillimannit's $Al_2O_3 . SiO_2$ sei. Doch zeigten zwei in letzter Zeit erfolgte Untersuchungen amerikanischer und englischer Forscher, daß die Struktur der des Mullits $3\ Al_2O_3 . 2\ SiO_2$ entspricht, dessen kristallographische Konstanten von denen des Sillimannits nur sehr wenig differieren.

Fehlerquellen wurden bei den Messungen sorgfältig vermieden. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Temperaturkonstanz gewidmet. Traten, was beim Laden der Akkumulatorenbatterien nicht zu vermeiden war, Temperaturschwankungen auf, so wurde mit der Entnahme der Analyse je nach der Reaktionsgeschwindigkeit so lange gewartet, bis nach Wiedereinregulierung des Ofens die Neueinstellung des Gleichgewichtes sicher war. Sämtliche Gasanalysen wurden zur Kontrolle doppelt ausgeführt, sodaß ein Analysenfehler ausgeschlossen ist.

Theoretischer Teil.

Die Theorie der Kohlungsgleichgewichte des reinen Eisens ist von R. Schenck in den Abhandlungen IV und V eingehend besprochen worden. Eine eindeutige Aussage über die Phasenverhältnisse des Systems Fe-C-O-MgO ist auf Grund der Versuchsergebnisse nicht möglich. Die Schwierigkeiten bei der Auswertung der Messungen beruhen darauf, daß als Bodenkörper nicht eine einheitliche

Phase vorliegt, sondern ein physikalisches Gemenge von Pulvern verschiedener Kristallart und Korngröße. Eine exakte Einstellung von Gleichgewichten ist nur möglich bei vollkommener innerer Diffusion der bei der Reaktion entstehenden oxydischen Phasen unter einander und mit der karbidischen Phase. Es ist anzunehmen, daß das Diffussionsvermögen bei der verhältnismäßig niedrigen Versuchstemperatur von 650° nur gering ist. Untersuchungen über die Größenordnung und die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion zwischen den Komponenten MgO und Fe_2O_3 bezw. Fe als pulverförmige Gemenge liegen nicht vor. Eine eingehende Besprechung der Versuche kann infolgedessen nur unter zwei Gesichtspunkten unternommen werden:

1. die zu den Messungen benutzten Präparate sind nach der beschriebenen thermischen Behandlung noch inhomogen, es hat kein innerer Ausgleich stattgefunden.

2. Es liegen als Ausgangspräparate homogene physikalische Gemenge der beiden Komponenten vor.

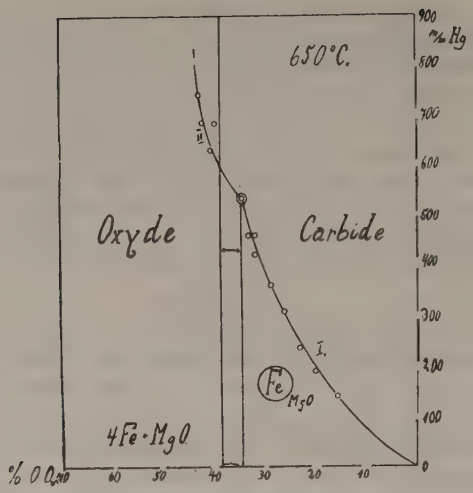
Als Bodenkörper wurden bei den Versuchen 6), 7) und 8) Präparate der Zusammensetzung Fe + 5 MgO, 2 Fe + MgO und 4 Fe + MgO benutzt. Denkt man sich nun die Masse des Präparates in äußerst kleine Teilchen zerlegt, so wird man solche finden, die nur aus Magnesiumoxyd bestehen, dann Teilchen mit großem Magnesiagehalt, die nur wenig metallisches Eisen enthalten, und so fort. Der Bodenkörper besteht aus einer großen Zahl von willkürlich nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz verteilten Partikeln, deren Mischungsverhältnis um bestimmte endliche, wenn auch sehr kleine Beträge verschieden ist, die in ihrer Gesamtheit jedoch eine fortlaufende Reihe bilden, deren extremste Grenzen Teilchen sind, die nur aus Magnesiumoxyd und andererseits die nur aus metallischem Eisen bestehen. Nun ist die Wahrscheinlichkeit am größten für ein mittleres Mischungsverhältnis Fe : MgO. Es wird also eine Anhäufung von Partikeln denselben Prozentsatz an Magnesiumoxyd enthalten.

Ueber die Darstellung der Präparate ist im experimentellen Teil berichtet worden. Die oxydischen Mischungen wurden bei höherer Temperatur im Tiegelofen geglüht und später in der Versuchsapparatur längere Zeit getempert. Tammann [15]) hat beim Erhitzen von Gemischen zweier Oxyde, die miteinander eine stabile Verbindung bilden,

festgestellt, daß schon bei Temperaturen von 600—700° C in verhältnismäßig kurzer Zeit ein Umsatz zwischen den Komponenten stattfindet, der um so größer wird, je höher die Reaktionswärme ist. Es wäre daraus zu folgern, daß sich auch hier aus den Komponenten MgO und Fe_2O_3 eine, wenn auch geringe Menge Magnesiaferrit, gebildet hat. Bei der Reduktion mit Wasserstoff wird dieser Spinell in Magnesiumoxyd und metallisches Eisen zerlegt, und es werden sich Teilchen finden, deren Gehalt an MgO und Fe der stöchiometrischen Zusammensetzung des Magnesiaferrits entspricht.

Wird nun dem System Kohlenoxyd zugeführt, so setzt die Reaktion bei der aktivsten Stelle ein. Diese Stelle von besonders hoher Aktivität kann nur ein Teilchen sein, in dem eine kleine Menge Metall auf einem großen Ueberschuß des Zuschlages hoch dispers verteilt ist. An diesem Aktivitätszentrum wird das Gas heftig absorbiert. Die Versuche von Dr. Ebert haben gezeigt, daß die Zusammensetzung der Atmosphäre einen umso höheren Kohlenoxydgehalt hat, je reicher an Magnesiumoxyd der Bodenkörper ist. Infolgedessen zeigt nach der Endeinstellung die Atmosphäre einen hohen Prozentgehalt an CO und wegen der heftigen Absorption des Gases ist der Enddruck gering. Die nächste Gasaufgabe wird die Stelle nächsthöherer Aktivität erfassen. Die Analyse muß einen niedrigeren Wert für Kohlenoxyd ergeben, und der Reaktionsdruck muß höher sein. So reagieren bei den ersten Gaben des Gases die aktivsten, bei den späteren die weniger aktiven Teilchen.

In Figur 2 sind Messungsergebnisse des Versuchs 8 bildlich dargestellt. Es wurde hier ein Präparat als Bodenkörper benutzt, dessen durchschnittliche Zusammensetzung einem Mischungsverhältnis 4 Fe : MgO entspricht. Die nach jeder Endeinstellung durch Gasanalyse ermittelte Zusammensetzung der Atmosphäre wurde gegen den beobachteten Reaktionsdruck aufgetragen und die erhaltenen Punkte wurden mit einander verbunden. Die Figur zeigt zwei Kurvenzüge, die sich in einem Punkte schneiden. Die Kurve I entspricht den Endeinstellungen über Stellen hoher Aktivität. Sobald diese abgesättigt sind, muß die Reaktion an den Stellen mittlerer Aktivität einsetzen. Da hier nach den obigen Ausführungen viele Teilchen gleicher Zusammensetzung vorhanden sind, zeigt die Endeinstellung auch nach mehreren Gasaufgaben gleiche Zusammensetzung der Atmosphäre und gleichen Reaktionsdruck. In der graphi-



Figur 2.

schen Darstellung erscheint dieser Teil des Reaktionsverlaufes als Punkt. Die weitere Einwirkung des Gases erfaßt die Zentren niedriger Aktivität; die Reaktion verläuft gemäß der Kurve II. Gleiche Verhältnisse lägen bei dieser Art der Anschauung auch bei Versuch 7 vor (Figur 7. Seite 30). Hier wurde der Bodenkörper 2 Fe + MgO mit Kohlenoxyd behandelt. Eine ganz andere Form hat die bildliche Darstellung der Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Präparat der Zusammensetzung Fe + 5 MgO (Figur 5. Seite 28, Kurve II). Sie zeigt eine steile Kurve. Hier könnte nur die Annahme gemacht werden, daß in dem beobachteten Druckgebiet die Reaktion noch nicht bis zu den wahrscheinlichsten, dem mittleren Mischungsverhältnis entsprechenden, Verteilungen fortgeschritten ist.

Unter diesem Gesichtspunkt wäre bei diesen Versuchen die Anwendung der Gibbs'schen Phasenregel nicht möglich, da sich die Gasphase nicht mit der Gesamtmenge des Bodenkörpers ausgegliechen hat, eindeutige Gleichgewichte also nicht vorliegen, trotzdem diese Kurven den Aufbaukurven von Lösungen variabler Konzentration ähneln. Gleiche Verhältnisse wurden im hiesigen Institut bei der Oxydation von Nickel - Magnesiumoxydgemischen mit Kohlendioxyd von Herrn Dr. Wesselkock [16]) beobachtet.

Wird aber die Annahme gemacht, daß der Bodenkörper aus einem homogenen physikalischen Gemisch der Komponenten Magnesiumoxyd und Eisen besteht, so könnten Komplikationen dadurch eintreten, daß Störungen beim Ausgleich der entstehenden Lösungen sich einstellen. Diese Unstetigkeiten werden umso stärker auftreten, je mehr Magnesiumoxyd dem metallischen Eisen beigemengt ist. Doch soll bei dieser Beobachtungsweise vorausgesetzt werden, daß die Versuchsergebnisse die Anwendung der Phasenregel gestatten. Wozu man vielleicht dadurch berechtigt ist, daß die erhaltenen Kurven zum Teil formal mit denen des zuschlagfreien Systems übereinstimmen.

Die beiden Kurven I und II der Figur 2 würden dann bivariante, druckabhängige Gleichgewichte darstellen. Der diesen beiden Kurven gemeinschaftliche Punkt wäre der Punkt eines univarianten Gleichgewichts. Das Vierkomponentensystem Fe-C-O-MgO fordert nach der Phasenregel für ein bivariantes Gleichgewicht drei, für ein univariantes Gleichgewicht vier feste Phasen. Bei dem System Fe-C-O traten als feste Phasen der bivarianten Zementationsgleichgewichte Oxoferrit-Oxoaustenit und Wüstit-Oxoaustenit auf. An dem univarianten Gleichgewicht waren die Phasen Wüstit, Oxoferrit und Oxoaustenit beteiligt. Würde also zu den entsprechenden Phasen des zuschlagfreien Systems als dritte bezw. vierte feste Phase das Magnesiumoxyd hinzugezählt, so wäre damit für das System Fe-C-O-MgO die Forderung der Phasenregel erfüllt. Diese einfachste Lösung steht aber nicht im Einklang mit den Versuchsergebnissen, die, ebenso wie die Ebert'schen Messungen zeigen, daß mit steigendem Magnesiumoxydgehalt der Bodenkörper die Zusamensetzung der Gasphase zu höheren Kohlenoxydwerten verschoben wird. Infolgedessen muß Magnesiumoxyd die beiden festen Lösungen Wüstit und Oxoferrit so beeinflussen, daß ihr Sauerstoffdruck herabgesetzt wird.

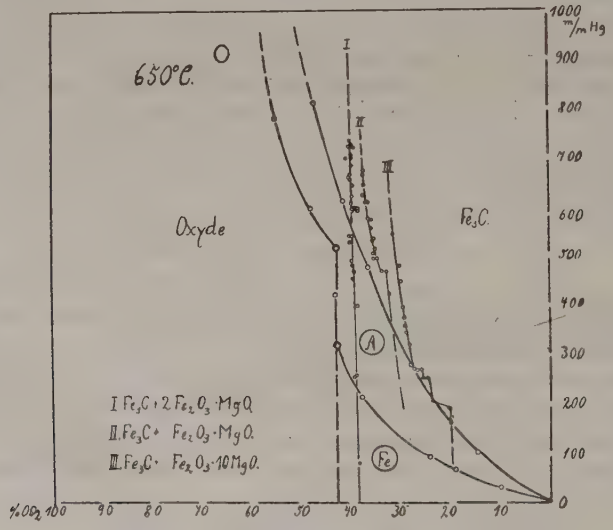
Ueber die Art dieser Beeinflussung kann an Hand der Messungen eine bestimmte Aussage nicht gemacht werden. Die Lösung dieses Problems ist nur durch geeignete Kombination der entsprechenden Phasen möglich. Die Handhabe hierzu bietet das Grimm'sche Isomorphiegesetz.

Wie die kristallographischen Daten zeigen, können MgO und FeO eine vollständige Reihe von Mischkristallen bilden.

Gittertyp:	K 5	MgO	FeO
Gitterkonstante:		4,20 A	4,29 A

Danach dürfte wohl Magnesiumoxyd dem Oxoferrit durch die Bildung von Mischkristallen MgO-FeO Sauerstoff entziehen. Ferner ist Wüstit eine feste Lösung von Eisenoxyduloxyd in Eisenoxydul und es ist anzunehmen, daß das dem Eisenoxydul isomorphe Magnesiumoxyd in diese Lösung aufgenommen werden kann. Dann wären die an dem bivarianten Gleichgewicht I beteiligten Phasen in Analogie mit denen des zuschlagfreien Systems: Oxoaustenit, FeO-MgO, Oxoferrit und Gas. Bei dem univarianten Gleichgewicht muß eine neue oxydische Phase auftreten. Diese neue Phase ist bei den Zementationsgleichgewichten des reinen Eisens eine Lösung variabler Konzentration von Fe_3O_4 in FeO der Wüstit. Danach könnte es sich hier um eine Phase der Zusammensetzung Fe_3O_4 — FeO — MgO handeln. Es sei aber noch einmal darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung dieser Phasen solange hypothetisch bleibt, bis ihre Existenz, vielleicht auf röntgenanalytischem Wege, einwandfrei nachgewiesen ist.

Die in den Tabellen 1—4 enthaltenen Versuchsergebnisse sind in Figur 3 graphisch dargestellt. Als Abszisse wurde wieder die Zusammensetzung der Atmosphäre in Prozenten Kohlendioxyd gewählt, und auf der Ordinate der beobachtete Druck aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Kurven in ein Profil des Raummodells von 650° eingezeich-



Figur 3.

net. Die Resultate des Versuchs sind überraschend, da mit dem Auftreten von univarianten Gleichgewichten gerechnet werden mußte. Es waren Kurven zu erwarten, die analog denen des Vergleichssystems verliefen. Statt dessen entspricht die Darstellung des Reaktionsverlaufes von Versuch 1 und 3 einer Geraden, die der Versuche 2 und 4 schwach gekrümmten Linien.

Bei der Versuchsanordnung dieser ersten Serie liegt als Bodenkörper nicht ein Gemenge von nur zwei Komponenten Magnesiumoxyd und Eisenoxyd vor, sondern es kommt noch als drittes Pulver verschiedener Kristallart der beigemengte Zementit hinzu, der allerdings im Laufe der Reaktion unter Anreicherung der zweiten Komponente des Eisenoxyds bezw. dessen Reduktionsprodukte zerfällt. Bei dem Abbau von Eisenoxyd durch Eisenkarbid bei 650° wurden noch verhältnismäßig sichere Werte erhalten. Danach wäre auch hier das beigemengte Magnesiumoxyd das verzögernde Moment. Und in der Tat zeigen die Messungsergebnisse mit steigendem Magnesiumoxydgehalt der Bodenkörper eine zunehmende Unsicherheit.

Uebersichtliche Verhältnisse zeigt nur Kurve I, bei deren Aufstellung die Messungsergebnisse von Versuch 1 und 3 verwertet wurden.

Sobald der Zementit mit der oxydischen Mischung reagiert, etwa nach den Gleichungen:

$$Fe_2O_3 + 3\,Fe_3C \rightleftharpoons 11\,Fe + 3\,CO$$
$$2\,Fe_2O_3 + 3\,Fe_3C \rightleftharpoons 13\,Fe + 3\,CO_2,$$

wird das aus dem Zementit entstehende metallische Eisen durch die Sauerstofftension der Oxyde, die sich ja im Ueberschuß befinden, zum Oxoferrit oxydiert. Oxoferrit bildet mit Eisenkarbid eine feste Lösung variabler Konzentration, den Oxoaustenit. Durch die im Laufe des Versuches stetige Abnahme des Zementitgehaltes dieses Oxoaustenits ist die ständige Abnahme der Reaktionsdrucke zu erklären.

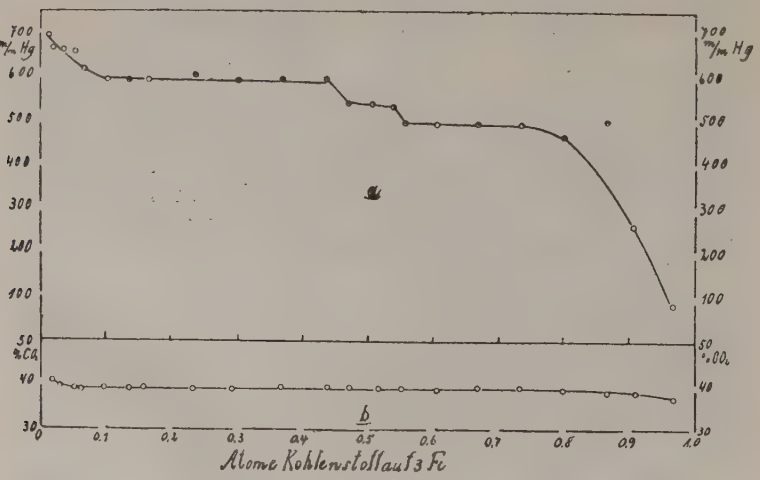
Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt, daß am Schluß des Versuches über die Hälfte des am Eisen gebundenen Sauerstoffs dem System entzogen ist. Beim Vergleich mit der Ebertschen Tabelle ergibt sich, daß nach dem Abbau etwa eines Drittels dieses Sauerstoffs die Reaktion bis zu der unteren Horizontalen fortgeschritten ist.

Bei konstanter Temperatur ist das Nebeneinanderbestehen der fünf Phasen des univarianten Gleichgewichtes nur

bei einem bestimmten Druck und bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gases möglich. Diese ist durch das bivariante druckunabhängige Gleichgewicht [Fe_3O_4 — FeO] — MgO, MgO — FeO, Oxoferrit, Gas gegeben. Dr. Ebert fand im Durchschnitt 60,5 % CO und 39,5 % CO_2. Meine Versuchsreihe zeigt den Mittelwert 60,8 % CO und 39,2 % CO_2. Die Folgerung aus dieser Uebereinstimmung der Zusammensetzung der Atmosphäre wäre die: das univariante Gleichgewicht: [Fe_3O_4 — FeO] — MgO, Oxoferrit, MgO — FeO, Oxoaustenit, Gas ist beim Abbau erreicht. Da die Atmosphäre die Zusammensetzung dieses Gleichgewichts hat, die Reaktionsdrucke aber stetig fallen, zeigt die graphische Darstellung den Verlauf der Reduktion als Gerade, die sich durch das Oxoaustenitfeld in das Gebiet des Oxoferrits hineinzieht.

Die Kurven II und III stellen die Reduktion der Mischungen Fe_2O_3 + MgO und Fe_2O_3 + 10 MgO durch Zementit dar. Beide zeigen zunächst Linien von geringer Neigung. Später tritt plötzlich eine stufenförmige Anordnung der Punkte auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl in der wenig homogenen Beschaffenheit des Materials zu suchen, die eine vollkommene innere Diffusion trotz der langen Einwirkungszeit nicht gestattet.

In Figur 4 wurden die Messungsergebnisse des Versuches 1 nach anderen Gesichtspunkten zusammengestellt



Figur 4.

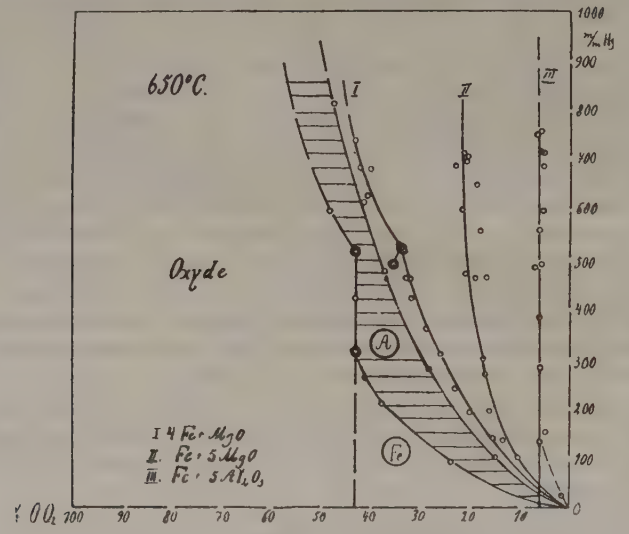
und zwar in Kurve a: die Reaktionsdrucke in Abhängigkeit von dem Reste des Karbidkohlenstoffs, ausgedrückt in Atombruchteilen des Zementits, in Kurve b: die Zusammensetzung der Atmosphäre in Prozenten CO_2 in Abhängigkeit vom noch vorhandenen Karbidkohlenstoff.

Die Kurve b verläuft im wesentlichen horizontal; sie entspricht der Gaszusammensetzung des Gleichgewichts: $[Fe_3O_4 — FeO] — MgO$, $MgO — FeO$, Oxoferrit, Gas, also der unteren Horizontalen des Ebert'schen Abbaudiagrammes der Mischung $Fe_2O_3 + MgO$. Die Kurve ist der analogen Darstellung der Versuche Dr. Bökmanns ähnlich. Auch hier treten 2 horizontale Stücke konstanten Druckes scharf hervor, die an die beiden univarianten Gleichgewichte des zuschlagfreien Systems erinnern. Die Existenz dieser Horizontalen ist auch an den Druckwerten der Tabelle 1 deutlich zu erkennen, doch liegen diese bedeutend höher, als die Univarianzdrucke des Systems Fe-C-O. Das Auftreten des mittleren, horizontalen kurzen Kurvenstückes ist wohl wieder auf die diskontinuierliche Zusammensetzung des Bodenkörpers zurückzuführen. Es muß aber bemerkt werden, daß diese Horizontale, die in der Darstellungsart der Figur 3 angenähert als Punkt erscheint, und der Schnittpunkt der Kurve I mit der Oxoaustenitgrenze in Figur 3 zusammenfallen. Die formale Aehnlichkeit der Kurve a mit der entsprechenden Darstellung der von Dr. Bökmann ausgeführten Messungen läßt nun den Schluß zu, daß auch an den Zementationsgleichgewichten des Magnesiumoxydzuschläge enthaltenden Systems Oxoaustenit als Phase beteiligt ist. Weitere Anzeichen für die Existenz von zwei univarianten Gleichgewichten konnten im Laufe der Untersuchungen nicht gefunden werden.

Beim Versuch 3 wurde das gleiche Präparat unter denselben Versuchsbedingungen durch Zementit abgebaut, nur wurde ein Schiffchen aus Magnesia benutzt. Die Reaktionsdrucke zeigen noch höhere Werte. Die Unstimmigkeiten müsser wohl der Einwirkung des Schiffchens zugeschrieben werden, das sich nach Abschluß des Versuches stark angegriffen zeigte.

Die Versuchsergebnisse der zweiten Serie sind in den Tabellen 5—8 angeführt. Jede Tabelle ist in 3 große Rubriken geteilt. Die erste Kolumne zeigt die Gasaufgabe. In Unterteilung: die aufgegebene Menge Kohlenoxyd in ccm, die aufgegebenen ccm Sauerstoff und gr Kohlenstoff, ferner den Anfangs- und Enddruck, sowie die erfolgte Ab-

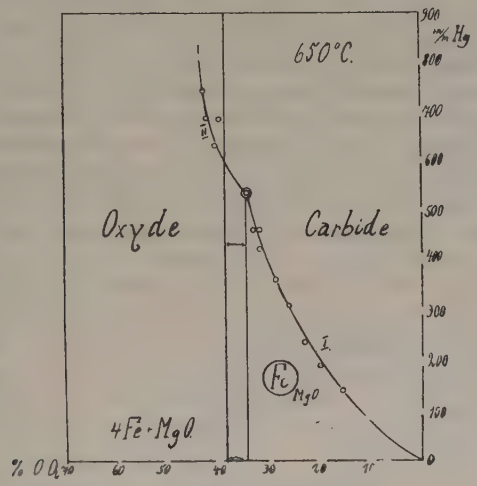
sorption ausgedrückt in mm Hg. Die zweite Kolumne zeigt die Gasentnahme in entsprechender Unterteilung, die dritte die Sauerstoff- und Kohlenstoffbilanz. Außerdem wurde die zwischen den einzelnen Einstellungen verstrichene Zeit in Tagen angegeben. Die bei den Messungen erhaltenen Werte sind in Figur 5 und 7 graphisch dargestellt.



Figur 5.

Die Kurve II gibt den Reaktionsverlauf der Absorption von Kohlenoxyd durch das Präparat der Zusammensetzung Fe + MgO wieder. Ein Teil des aufgegebenen Gases wird von dem metallischen Eisen aufgenommen. Es bildet sich die karbidische Phase und Kohlendioxyd. Der Sauerstoffdruck der Atmosphäre bedingt aber zugleich die Oxydation des noch vorhandenen Metalls. Das Oxydationsprodukt verteilt sich zwischen dem Metall und dem Magnesiumoxyd und es treten als oxydische Phasen Oxoferrit und die Mischkristalle MgO-FeO auf. Die Kurve stellt ein bivariantes Gleichgewicht dar. An ihm wären demnach als Phasen beteiligt: Oxoaustenit, Mischkristalle MgO-FeO, Oxoferrit und Gas. Der steile Verlauf der Kurve wird bedingt durch die große Lösungskapazität des reichlich vorhandenen Magnesiumoxyds, das dem Oxoferrit weitgehend Sauerstoff in Form von Eisenoxydul entzieht.

In Figur 6 ist auf Grund der Messungsergebnisse des Versuches 8 ein Profil der Temperatur von 650° konstruiert. Es zeigt zwei Kurvenzüge, die sich in einem Punkte schneiden. An dem bivarianten Gleichgewicht I werden als Phasen

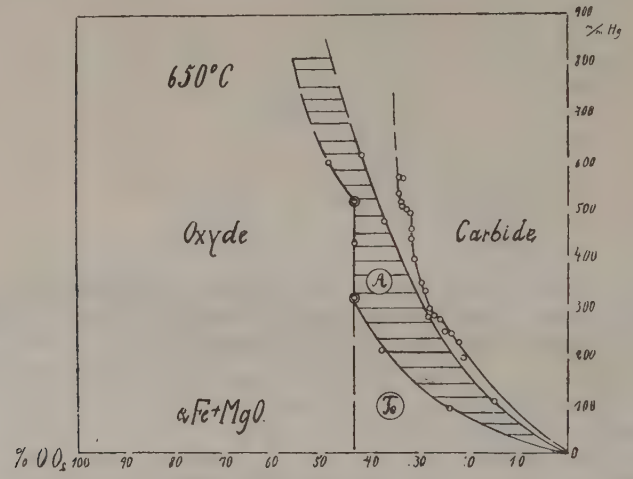


Figur 6.

Oxoaustenit, Mischkristalle FeO-MgO, Oxoferrit und Gas beteiligt sein. Das Kurvenstück II entspricht einem bivarianten Gleichgewicht, der festen Phasen [Fe_3O_4 — FeO] — MgO, MgO — FeO, Oxoaustenit. Der gemeinschaftliche Punkt dieser beiden Kurvenzüge wäre der Punkt des univarianten Gleichgewichts: Oxoaustenit, [Fe_3O_4 — FeO] — MgO, Mischkristalle FeO — MgO, Oxoferrit und Gas. Das von diesem Punkte auf die Abszisse gefällte Lot stellt das entsprechende druckunabhängige Reduktions - Oxydationsgleichgewicht dar. Wie die Gasanalysen zeigen, ist diese Gerade gegen die von Herrn Dr. Ebert gefundene stark verschoben, trotzdem Präparate gleichen Magnesiagehaltes benutzt wurden. Da sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf metallisches Eisen auch Zementit bezw. Oxoaustenit bildet, wird nur ein Teil des vorhandenen Metalls oxydiert und der Einwirkung des Magnesiumoxyds ausgesetzt. Dadurch wird das Mischungsverhältnis zu Gunsten des Zuschlages verschoben. Gerade umgekehrt war es beim Abbau der Eisenoxyd - Magnesiumoxydgemische durch Zementit. Hier tritt durch den Zerfall des Eisenkarbids eine Anreicherung an Eisenoxyden auf. Es ist offenbar nicht

möglich, die Untersuchung der Zementationsgleichgewichte mit genau definierten Mischungen durchzuführen. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind immer nur Mittelwerte eines bestimmten Mischungsbereiches.

Figur 7 zeigt den Verlauf der Zementation eines Präparates der Zusammensetzung 2 Fe + MgO. Es muß auch hier ein univariantes Gleichgewicht auftreten. Da jedoch im Laufe des Versuches eine ständige Verschiebung des Mischungsverhältnisses zu Gunsten des Magnesiumoxyds eintritt, ist eine scharfe Einstellung des univarianten Gleichgewichtes nicht zu erwarten. Doch zeigen die Reaktionsdrucke Nr. 13 — 17 der Tabelle 7 nur geringe Unterschiede von einander. Im Mittel betragen sie etwa 500 mm Hg.



Figur 7.

Da bei dem univarianten Zementationsgleichgewicht des Präparates 4 Fe + MgO ein gleich hoher Reaktionsdruck auftritt, ist auch hier auf die Existenz des univarianten Gleichgewichtes zu schließen. Die Messungen zeigen, daß der Unterschied zwischen dem Magnesiumoxydgehalt der Präparate vom Mischungsverhältnis 4 Fe + MgO und 2 FeO + MgO nur von geringem Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ist.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche mit Magnesiumoxyd als Zuschlag wurde ein Präparat der Zusammensetzung 1 Fe + 5 Al_2O_3 eingebaut. Die Messungen dieses Versuches sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die graphische Darstellung zeigt Figur 5, Kurve III.

Die Wirkungsweise des Aluminiumoxyds auf das System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff ist in seinen Ursachen von der des Magnesiumoxyds verschieden. Während letzteres mit Eisenoxyd die Verbindung $MgO \cdot Fe_2O_3$ und mit Eisenoxydul Mischkristalle bildet, verhält sich das Aluminiumoxyd gerade umgekehrt. Es bildet mit Eisenoxyd Mischkristalle und mit Eisenoxydul den Spinell $FeO \cdot Al_2O_3$. Das Magnesiumoxyd entzieht dem Oxoferrit FeO durch Mischkristallbildung; das Oxoferritfeld wird schmaler. Die Größe der Einwirkung hängt von der Menge des Zuschlages ab. Denn es ist wahrscheinlich, daß das Eisenoxydul sich zwischen dem Metall und dem Magnesiumoxyd verteilt, wie ein dritter Stoff zwischen zwei ineinander nicht löslichen Flüssigkeiten. Der Teilungskoeffizient kann als Maß der Affinität des dritten Stoffes zu den beiden Lösungsmitteln betrachtet werden und es ist zu erwarten, daß, wenn der dritte Stoff mit dem einen Lösungsmittel eine Verbindung bildet, mit dem anderen aber nicht, der dritte Stoff in derjenigen Schicht sich finden wird, wo die Verbindung entsteht. Danach wird eine genügende Menge Aluminiumoxyd dem Oxoferrit fast quantitativ den gelösten Sauerstoff entziehen. Ist jedoch mehr Al_2O_3 vorhanden als der stöchiometrischen Zusammensetzung des Spinells entspricht, so kann der Ueberschuß dieser Komponente auf die Lage des Gleichgewichts nur dann von Einfluß sein, wenn der Spinell mit Aluminiumoxyd Mischkristalle bildet, da die Verbindung $FeO \cdot Al_2O_3$ bei konstanter Temperatur einen eindeutigen Sauerstoffdruck besitzt.

Das binäre System Al_2O_3 — FeO ist noch wenig erforscht. Doch ist das isomorphe System Al_2O_3 — MgO bei hohen Temperaturen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Vor allem haben Merwin und Rankin [17]) festgestellt, daß bei Temperaturen über 2100° der Spinell $MgO \cdot Al_2O_3$ mit Aluminiumoxyd eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bildet. Dieser Befund konnte auch durch die Synthese künstlicher Spinelle bestätigt werden. Es gelang Brauns [18]) durch Abschrecken von Schmelzen künstliche Spinelle zu erzeugen, die etwa fünfmal mehr Aluminiumoxyd gelöst hatten, als der stöchiometri-

schen Zusammensetzung entsprach. Wurden diese blauen Gläser jedoch bei etwa 1000° getempert, so kristallisierte ein großer Teil des gelösten Aluminiumoxyds aus. Danach ist die Aufnahmefähigkeit für Al_2O_3 schon bei 1000° bedeutend herabgesetzt. Doch ist auch bei der Versuchstemperatur von 650° eine wenn auch beschränkte Mischkristallbildung anzunehmen. Bei der weitgehenden chemischen und kristallographischen Aehnlichkeit der Spinelle $MgO \cdot Al_2O_3$ und $FeO \cdot Al_2O_3$ wäre wohl auch dem letzteren ein ähnlich hohes Aufnahmevermögen für Aluminiumoxyd zuzuschreiben.

Nach Aufgabe der ersten Portion Kohlenoxyd auf das aluminiumoxydhaltige Präparat war eine starke Druckverminderung zu beobachten. Nach den späteren Gasaufgaben konnte jedoch nur geringe Absorption von etwa 10—15 mm Hg bemerkt werden. Die Analysen zeigten einen Mittelwert von 6 % CO_2. Nun wurde durch andere Versuche festgestellt, daß ein Präparat der Zusammensetzung Fe_2O_3 + 10 Al_2O_3 unter den von mir angewandten Maßnahmen nicht zu reduzieren ist. Durch das Auftreten des Spinells $Al_2O_3 . FeO$ von sehr geringem Sauerstoffdruck, der durch die Bildung der Mischkristalle Al_2O_3 — [$FeO \cdot Al_2O_3$] noch herabgedrückt wird, bedarf es einer besonders energischen Reduktion, um metallisches Eisen zu erhalten. Als feste Phasen lagen demnach vor der Zugabe des Kohlenoxyds nur gesättigte Mischkristalle [$Al_2O_3 . FeO$] — Al_2O_3, Aluminiumoxyd, das ja im großen Ueberschuß vorhanden war, und etwas freies Metall vor, das nach der ersten Gasaufgabe sofort zementiert und oxydiert wurde. Entsprechend der geringen aufgenommenen Kohlenoxydmenge kann während des Versuchs nur eine kleine Menge Eisenkarbid gebildet sein.

Bei der Zementation des vollständig reduzierten Präparates treten zunächst zwei Phasen auf: Al_2O_3 und metallisches Eisen. Wird nun dem System Kohlenoxyd zugeführt, so tritt Absorption ein; es bildet sich Oxoaustenit und durch den gleichzeitigen Oxydationsvorgang Oxoferrit. Es wäre also ein bivariantes, druckabhängiges Gleichgewicht der Phasen Al_2O_3, Oxoferrit, Oxoaustenit und Gas denkbar. Bei weiterer Absorption von Kohlenoxyd erscheinen als neue Phase: Mischkristalle [$Al_2O_3 . FeO$] — Al_2O_3. Das System wird univariant. Ist alles vorhandene Eisen verbraucht, so verschwindet Oxoferrit als Phase. Als neues Oxydationsprodukt könnte Wüstit auftreten. Doch zeigen

die im hiesigen Laboratorium von H. Franz angestellten Abbauversuche von Eisenoxyd-Aluminiumoxydmischkristallen durch Kohlenoxyd, daß dem intermediär auftretenden Eisenoxyduloxyd einem Spinell $FeO \cdot Fe_2O_3$ Eisenoxydul vollständig entzogen wird. Das so entstehende Eisenoxyd bildet mit dem überschüssigen Al_2O_3 verdünnte Mischkristalle Al_2O_3 — Fe_2O_3. Graphisch aufgetragen muß der Verlauf dieses neuen bivarianten Gleichgewichts Al_2O_3 — Fe_2O_3, $[Al_2O_3 \cdot FeO]$ — Al_2O_3, Oxoaustenit, Gas durch eine steile Kurve dargestellt werden.

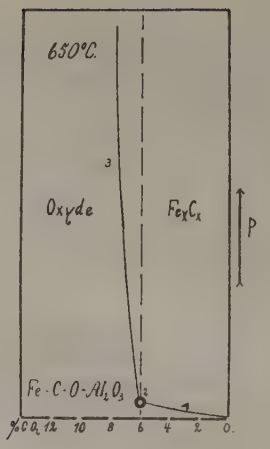
Den Verhältnissen dieses letzten Gleichgewichts müßte der Versuch entsprechen. Bei ihm lagen ja vor Aufgabe von Kohlenoxyd die Phasen Aluminiumoxyd und gesättigte Mischkristalle $[Al_2O_3 \cdot FeO]$ — Al_2O_3 vor. Aus der geringen Menge an metallischem Eisen bildete sich nach Zugabe von Kohlenoxyd Oxoaustenit. Wenn eine Kurve nicht zu erhalten war, sondern der Reaktionsverlauf durch eine Gerade dargestellt wird, so könnte ein Grund darin bestehen, die geringe Menge des gebildeten Oxoaustenits nicht imstande ist, den großen Reaktionsraum mit dem der Versuchstemperatur entsprechenden Kohlenstoffdampfdruck zu sättigen. Damit stände auch die Tatsache im Einklang, daß nach Entnahme einer Analyse eine Gasentwicklung nicht zu beobachten war z. B. bei Nr. 8 und Nr. 11 der Tabelle 5. Der Darstellung in Figur 5 würde dann ein Gleichgewicht entsprechen zwischen den Phasen $[Al_2O_3 \cdot FeO]$ — Al_2O_3, Al_2O_3, Gas, also ein druckunabhängiges trivariantes Gleichgewicht oder, falls etwas Oxoferrit noch zugegen wäre, ein bivariantes Reduktions - Oxydationsgleichgewicht.

In Figur 8 ist ein Schema der Zementationsgleichgewichte eines an aluminiumoxydreichen Präparates dargestellt. Es wurden folgende möglichen Gleichgewichte besprochen:

1. das bivariante Gleichgewicht: Al_2O_3, Oxoferrit, Oxoaustenit, Gas.
2. das univariante Gleichgewicht: Al_2O_3, $Al_2O_3 \cdot FeO$, Oxoferrit, Oxoaustenit, Gas.
3. das bivariante Gleichgewicht: Al_2O_3 — Fe_2O_3, $Al_2O_3 \cdot FeO$, Oxoaustenit, Gas.

Die bei der Reduktion von Eisenoxyd-Aluminiumoxydmischkristallen durch Kohlenoxyd gemachte Erfahrung, daß stets Absorption eintritt, sobald der Abbau bis zum Auf-

treten des Spinells Al_2O_3 . FeO fortgeschritten ist, würde dann durch den niedrigen Reaktionsdruck des univarianten Gleichgewichtes gefordert.



Figur 8.

Bei Versuch 8 wurden 1,2555 gr reines Eisen im physikalischen Gemenge mit Magnesiumoxyd der Einwirkung des Kohlenoxyds unterworfen. An Kohlenstoff wurde dem System 0,3959 gr = 24,09 % C zugeführt. Eisenkarbid enthält 6,68 % C. Da nur der kleinere Teil des vorhandenen Eisens zur Bildung der karbidischen Phase verbraucht wird, so ist erheblich mehr Kohlenstoff aus der Gasphase aufgenommen, als zur Bildung der karbidischen Phase nötig war. Danach muß neben Oxoaustenit noch elementarer Kohlenstoff vorliegen, der sich jedoch bei 650° nicht an der Reaktion beteiligt und deshalb als Phase vernachlässigt werden kann.

Rein qualitativ zeigt sich der Einfluß der Zuschläge auf die karbidische Phase, den Oxoaustenit, durch die Verschiebung der Gleichgewichtskurven bei Variation der oxydischen Beimengungen nach Art und Menge. Quantitativ ist diese Einwirkung nicht zu erfassen, da bei der niedrigen Versuchstemperatur die innere Diffusion im Bodenkörper sehr gering ist und sich infolge Nesterbildung im pulvrigen Substrat undefinierte Gleichgewichte einstellen. Diese Schwierigkeiten sollen bei neuen Versuchen durch Verwendung eines mit kleinen Mengen Kupfer legierten Eisenpräparates bei etwas höheren Versuchstemperaturen vermieden werden. Die mit solchen Bodenkörpern im hiesigen Institut gemachten Erfahrungen versprechen eine exakte Einstellung der Gleichgewichte.

Zusammenfassung.

Es wurde durch das Experiment bewiesen, daß reiner Zementit auch nach 5 Wochen langem Erhitzen auf 500° C nicht zerfallen ist.

Gemenge von Eisenoxyd und Magnesiumoxyd in wechselnden Mischungsverhältnissen wurden bei 650° C mit Eisenkarbid in Reaktion gebracht und die sich einstellenden Gleichgewichte gemessen.

Bei der gleichen Temperatur wurden aus Mischkristallen erzeugte physikalische Gemenge von metallischem Eisen und Magnesiumoxyd im Mischungsverhältnis 4 Fe + MgO, 2 Fe + MgO, Fe + 5 MgO und ein Präparat der Zusammensetzung Fe + 5 Al_2O_3 durch Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Oxydation zementiert.

Es wurde gezeigt, daß die Beobachtung von Kohlungsgleichgewichten streng definierter Mischungen nicht möglich ist und versucht, die Phasenverhältnisse der beobachteten Gleichgewichte zu klären.

Herrn Geh. Reg.-Rat Pr. Dr. Dr. Dr. R. Schenck möchte ich für das fördernde Interesse und die stete Anregung bei meinen Untersuchungen meinen ergebensten Dank aussprechen.

Tabelle 1.

Reduktion von 2 Fe_2O_3 + MgO durch Fe_3C bei 650° C.

Einwage: 2 Fe_2O_3 + MgO = 1,9926 g
Fe_3C = 2,0324 g
= 4,0250 g

Gehalt an:
O_2 = 0,3591 g = 13,3937 %
C = 0,1323 g = 3,2870 %

Versuchsdauer 197 Tage. **Aloska-Schiffchen.**

Nr.	Entnommen Gasmeng. 0° 760 mm	Reaktionsdruck	% CO	% CO_2	Entnommene ccm O_2	% O_2 (Fe) im Bodenkörper	Entzogener C in g	Entzogener C %	% Kohlenstoff im Bodenkörp.
1	4,22	694,5	59,83	40,17	2,96	13,2894	0,0023	0,0561	3,2309
2	6,36	662,4	59,92	40,08	4,45	13,1304	0,0034	0,0837	3,1472
3	6,43	658,4	60,22	39,78	4,50	12,9714	0,0035	0,0861	3,0611
4	6,03	662,6	60,38	39,62	4,21	12,8224	0,0032	0,0787	2,9824
5	7,02	614,3	60,74	39,26	4,89	12,6485	0,0038	0,0945	2,8879
6	6,49	598,9	60,89	39,11	4,52	12,4871	0,0035	0,0870	2,8009
7	6,11	598,6	61,10	38,90	4,25	12,3668	0,0033	0,0821	2,7188
8	13,06	599,5	61,18	38,82	8,00	12,0837	0,0069	0,1716	2,5472
9	12,96	619,4	61,07	38,93	9,00	11,7633	0,0069	0,1716	2,3756
10	14,11	596,9	61,22	38,78	9,85	11,3224	0,0076	0,1890	2,1866
11	14,62	592,2	61,30	38,70	10,14	10,8690	0,0078	0,1939	1,9927
12	11,42	595,8	61,10	38,90	7,93	10,5201	0,0063	0,1566	1,8361
13	11,07	544,1	60,39	39,61	7,73	10,1761	0,0059	0,1468	1,6893
14	13,69	544,4	60,53	39,47	9,55	9,7509	0,0073	0,1815	1,5078
15	13,46	534,7	60,57	39,43	9,41	9,3319	0,0072	0,1790	1,3288
16	12,86	496,8	60,52	39,48	8,97	8,9317	0,0069	0,1716	1,1572
17	12,77	491,2	60,80	39,20	9,19	8,5220	0,0068	0,1691	0,9880
18	12,51	489,3	61,11	38,89	8,69	8,1343	0,0067	0,1616	0,8264
19	15,53	464,9	61,20	38,80	10,73	7,6434	0,0083	0,2063	0,6201
20	21,38	500,5	61,66	38,34	14,79	6,9524	0,0120	0,2984	0,3217
21	12,21	258,6	61,73	38,27	8,65	6,5553	0,0067	0,1616	0,1601
22	7,02	82,9	62,05	37,95	4,84	6,3391	0,0038	0,0935	0,0666

Tabelle 2.

Reduktion von Fe_2O_3 + 10 MgO durch Fe_3C bei 650° C.

Einwage: Fe_2O_3 + 10 MgO = 4,7169 g
Fe_3C = 1,9650 g
= 6,6819 g

Gehalt an:
O_2 = 0,3451 g = 5,1530 %
C = 0,1311 g = 1,9630 %

Versuchsdauer 217 Tage. **Aloska-Schiffchen.**

Nr.	Reaktionsdruck	Entnommen. Gasmeng O° 760 mm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 (Fe) im Bodenkörper	Entzogener C in g	Entzogener C %	% Kohlenstoff im Bodenkörp.
1	542,7	8,60	66,83	33,17	5,73	5,1407	0,0046	0,0690	1,8940
2	480,6	6,05	70,16	29,84	3,03	5,1342	0,0032	0,0486	1,8454
3	450,6	8,65	70,29	29,71	5,61	5,1222	0,0046	0,0694	1,7760
4	395,2	6,49	70,78	29,22	4,19	5,1132	0,0035	0,0521	1,7239
5	378,2	12,77	71,06	28.94	8,23	5,0956	0,0068	0,1024	1,6215
6	363,2	12,31	71,21	28,79	7,93	5,0786	0,0066	0,0988	1,5227
7	348,0	14,08	71,33	28,67	9,06	5,0594	0,0075	0,1129	1,4098
8	320,3	19,57	72,76	27,24	12,45	5,0330	0,0105	0,1570	1,2528
9	265,3	8,22	73,55	26,45	5,20	5,0220	0,0045	0,0667	1,1861
10	265,2	12,19	74,03	25,97	7,68	5,0047	0,0065	0,0978	1,0883
11	252,8	11,55	74,40	25,60	7,27	4,9893	0,0062	0,0927	0,9956
12	224,8	11,85	75,45	24,55	7,38	4,9736	0,0064	0,0951	0,9005
13	202,9	11,04	76,42	23,58	6,73	4,9593	0,0059	0,0885	0,8120
14	192,1	10,31	76,65	23,35	5,86	4,9469	0,0055	0,0827	0,7293
15	174	9,38	78,79	21,21	5,68	4,9349	0,0050	0,0753	0,6540
16	192,7	10,33	79,58	20,42	6,31	4,9215	0,0055	0,0829	0,5711
17	177,2	9,37	79,72	20,28	5,68	4,9095	0,0050	0,0752	0,4949
18	175,7	9,35	79,30	20,70	5,64	4,8975	0,0050	0,0750	0,4209

Tabelle 3.

Reduktion von 2 Fe_2O_3 + MgO durch Fe_3C bei 650° C.

Einwage: 2 Fe_2O_3 + MgO = 1,9988 g
Fe_3C = 2,0012 g
= 4,0000 g

Gehalt an:
O_2 = 0,5408 g = 13,52 %
C = 0,1337 g = 3,34 %

Versuchsdauer 133 Tage. **Magnesia-Schiffchen.**

Nr.	Reaktionsdruck	Entnommen. Gasmeng. O^0 760 mm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 (Fe) im Bodenkörper	Entzogener C in g	Entzogener C %	% Kohlenstoff im Bodenkörp.
1	736,8	7,52	60,48	39,52	5,25	13,3325	0,0040	0,1007	3,2374
2	736,7	7,52	60,92	39,08	5,23	13,1450	0,0040	0,1007	3,1367
3	724,1	7,52	60,85	39,15	5,24	12,9575	0,0040	0,1007	3,0360
4	727,1	12,55	60,81	39,19	8,75	12,6455	0,0067	0,1679	2,8681
5	719,7	13,36	60,79	39,21	9,30	12,3057	0,0072	0,1787	2,6894
6	715,4	8,41	60,89	39,11	5,85	12,0963	0,0045	0,1121	2,5768
7	715,8	10,47	60,86	39,14	7,25	11,8374	0,0056	0,1401	2,4367
8	687,4	13,12	61,20	38,80	9,12	11,5120	0,0070	0,1756	2,2611
9	691,7	13,08	61,52	38,48	9,06	11,1885	0,0071	0,1750	2,0861
10	671,6	13,52	61,43	38,57	9,37	10,9539	0,0072	0,1809	1,9052
11	649,9	14,54	61,30	38,70	10,08	10,4941	0,0078	0,1945	1,7107
12	623,1	12,69	61,29	38,71	8,80	10,1797	0,0068	0,1697	1,5410
13	617,5	12,92	61,32	38,68	8,96	9,8597	0,0067	0,1729	1,3681
14	679,6	13,70	61,73	38,27	9,47	9,5215	0,0073	0,1833	1,1848
15	652,9	13,52	61,90	38,10	9,34	9,2880	0,0072	0,1809	1,0039
16	639,7	13,27	62,18	37,82	9,15	8,9612	0,0071	0,1776	0,8263
17	594,2	25,94	62,18	37,82	17,87	8,3294	0,0139	0,3463	0,4800
18	396,3	12,90	62,19	37,81	8,89	8,0119	0,0069	0,1726	0,3074

Tabelle 4.

Reduktion von Fe_2O_3 — MgO durch Fe_3C bei 650° C.

Einwage: Fe_2O_3 + MgO = 1,5012 g
Fe_3C = 2,0019 g
= 3,5031 g

Gehalt an:

O_2 = 0,3662 g = 10,4550 %
C = 0,1338 g = 3,8200 %

Versuchsdauer 133 Tage. Magnesia-Schiffchen

Nr.	Reaktionsdruck	Entnommen. Gasmeng. 0° 760 mm	% CO	% CO_2	Entzogene O_2 ccm	% O_2 (Fe) im Bodenkörper	Entzogener C in g	Entzogener C %	% Kohlenstoff im Bodenkörp
1	668,3	8,41	62,19	37,81	5,80	10,2181	0,0045	0,1286	3,6914
2	662,2	8,04	62,82	37,18	5,52	9,9936	0,0043	0,1230	3,5684
3	644,8	7,72	63,22	36,78	5,28	9,5795	0,0041	0,1181	3,4503
4	622,7	11,15	62,84	37,16	7,56	9,2684	0,0060	0,1705	3,2798
5	620,1	14,27	63,06	36,94	9,77	8,8688	0,0076	0,2183	3,1615
6	607,9	9,25	63,46	36,54	6,32	8,6120	0,0050	0,1415	3,0200
7	610,5	11,53	63,73	36,27	7,86	8,2923	0,0062	0,1764	2,8436
8	577,7	13,48	64,00	36,00	9,17	7,9183	0,0072	0,2062	2,6374
9	574,7	13,51	64,21	35,79	9,18	7,5443	0,0072	0,2062	2,4312
10	556,1	12,27	64,48	35,52	8,32	7,2047	0,0066	0,1286	2,3126
11	534,7	13,38	64,51	35,49	9,06	6,8365	0,0072	0,2062	2,1064
12	509,0	13 45	64,55	35,45	9,11	6 4655	0,0072	0,2061	1,9002
13	495,6	12,17	65,19	34,81	8,20	6,1316	0,0065	0,1861	1,7141
14	544,9	13,54	65,67	34,33	9,10	5,7691	0,0073	0,2071	1,5070
15	516,7	12,98	65,59	34,41	8,72	5,4123	0,0070	0,1986	1,3084
16	507,0	13,40	65,29	34,71	9,03	5,0441	0,0072	0,2062	1,1022
17	469,5	12,92	66,54	33,46	8,62	4,6930	0,0069	0,1976	0,9046
18	462,1	14,12	67,52	32,48	9,36	4,3106	0,0076	0,2160	0,6886
19	434,0	14,77	67,58	32,42	9,78	3,9166	0,0079	0,2259	0,4627

Tabelle 5.

Zementation von Fe + 5 Al_2O_3 durch CO bei 650° C.

Einwage: 3,1316 g Fe_2O_3 + 10 Al_2O_3 = 0,2847 g Fe.

Versuchsdauer 107 Tage **Aloska-Schiffchen**

	I. Gasaufgabe			II. Gasentnahme						III. C und O_2-Bilanz					
Nr.	Aufgegeb. ccm CO	Aufgegeb. ccm O_2	Aufgegeb. g C	Anfangs-druck	End-druck	Absorption	Entnommene ccm Gas	% CO	% CO_2	Entzogene ccm O_2	Entzogene g C	ΔO_2 ccm	ΔO_2 g	ΔC g	Zeit in Tagen
1	12,59	6,29	0,0067	198,9	138,1	— 60,8	6,21	94,23	5,77	3,29	0,0033	3,00	0,0043	0,0034	3
2	17,50	8,75	0,0094	304,8	282,6	— 22,2	8,41	93,88	6,12	4,46	0,0045	4,29	0,0061	0,0049	6
3	16,93	8,46	0,0091	404,0	392,4	— 11,6	10,09	93,90	6,10	5,40	0,0037	3,06	0,0044	0,0054	9
4	18,86	9,43	0,0101	505,1	495,7	— 9,4	11,26	94,30	5,70	5,95	0,0041	3,48	0,0085	0,0060	5
5	20,34	10,17	0,0109	609,0	600,2	— 8,8	10,57	94,44	5,56	5,58	0,0052	4,59	0,0066	0,0057	6
6	19,67	9,84	0,0105	704,3	683,6	— 20,7	12,08	94,43	5,57	6,38	0,0065	2,46	0,0035	0,0040	7
7	18,46	9,23	0,0099	767,5	750,3	— 17,2	14,25	93,20	6,80	7,61	0,0076	1,62	0,0023	0,0023	6
8	—	—	—	591,1	588,4	— 2,7	21,45	93,23	6,77	11,45	0,0115	— 11,45	— 0,0163	— 0,0115	7
9	33,35	16,77	0,0180	734,4	721,3	— 13,1	13,00	94,00	6,00	6,89	0,0070	9,80	0,0111	0,0110	7
10	—	—	—	574,8	562,6	— 12,2	30,68	93,69	6,31	16,31	0,0164	— 16,31	— 0,0233	— 0,0164	7
11	—	—	—	155,2	155,5	+ 0,3	7,66	95,15	4,85	7,03	0,0041	— 4,03	— 0,0058	— 0,0041	14
12	—	evakuiert	—	748,6	714,1	— 34,5	—	94,58	5,42	—	—	—	—	—	9
13	—	„	—	760,9	752,1	— 8,8	—	94,32	5,68	—	—	—	—	—	7
14	—	„	—	—	16,2	+ 16,2	—	99,02	0,98	—	—	—	—	—	14

absorbiert: = 0,0107 g C

Tabelle 6.

Zementation von Fe + 5 MgO bei 650° C.

Einwage: = 4,2872 Fe_2O_3 + 10 MgO = 1,1216 g Fe.

Versuchsdauer 91 Tage **Aloska-Schiffchen**

	I. Gasaufgabe			II. Gasentnahme						III. C und O_2-Bilanz					
Nr.	Aufgegeb. ccm CO	Aufgegeb. ccm O_2	Aufgegeb. g C	Anfangsdruck	Enddruck	Absorption	Entnommene ccm Gas	% CO	% CO_2	Entzogene ccm O_2	Entzogene g C	ΔO_2 ccm	ΔO_2 g	Δ C g	Zeit in Tagen
1	15,66	7,83	0,0084	199,5	99,8	— 99,7	5,60	85,98	14,02	3,99	0,0030	3,84	0,0055	0,0054	5
2	21,79	10,89	0,0117	309,2	140,4	— 168,8	6,99	84,15	15,85	4,04	0,0037	6,85	0,0098	0,0080	7
3	29,42	14,71	0,0158	410,6	301,9	— 109,7	9,63	82,18	17,19	5,64	0,0052	9,07	0,0130	0,0106	6
4	—	—	—	186,4	188,3	+ 1,9	8,38	83,83	16,17	4,87	0,0045	— 4,87	— 0,0070	— 0,0045	4
5	38,44	19,22	0,0206	530,1	466,3	— 63,8	11,12	83,25	16,75	6,49	0,0089	12,73	0,0182	0,0117	3
6	29,12	14,56	0,0156	650,3	560,9	— 89,4	10,19	81,48	18,52	6,04	0,0055	7,52	0,0107	0,0101	7
7	25,05	12,53	0,0134	706,8	652,9	— 53,9	14,80	81,21	18,83	8,79	0,0079	3,74	0,0053	0,0055	5
8	25,03	12,51	0,0134	754,5	696,9	— 57,6	10,89	79,65	20,35	6,55	0,0058	5,96	0,0085	0,0076	5
9	17,66	8,83	0,0095	761,5	698,9	— 62,6	10,88	79,69	20,31	6,55	0,0058	2,28	0,0033	0,0037	7
10	17,63	8,82	0,0094	768,1	711,7	— 56,4	45,85	78,77	21,23	27,79	0,0246	— 18,97	— 0,0271	— 0,0152	12
11	22,34	11,17	0,0120	482,4	454,8	— 27,6	26,13	80,75	19,25	15,58	0,0140	— 4,41	— 0,0063	— 0,0020	7
12	56,60	28,30	0,0303	758,7	607,5	— 151,2	14,78	77,11	22,89	9,08	0,0079	19,22	0,0275	0,0224	10
13	32,90	16,45	0,0176	789,0	685,9	— 104,9	42,52	76,32	23,68	26,30	0,0228	— 9,85	— 0,0141	— 0,0052	13

Tabelle 7.

Zementation von 2 Fe + MgO durch CO bei 650° C.

Einwage: = 2,1357 g Fe_2O_3 + MgO = 1,2122 g Fe.

Versuchsdauer 122 Tage **Aloska-Schiffchen**

	I. Gasaufgabe					II. Gasentnahme				III. O_2 und C-Bilanz						
Nr	Aufgegeben. ccm Gas	Aufgegeben. ccm O_2	Aufgegeben. g C	Anf.-druck	End-druck	Absorption	Entnommene ccm Gas	% CO	% CO_2	Entzogene ccm O_2	Entzogene g C	$\triangle O_2$ ccm	$\triangle O_2$ g	$\triangle$ C g	aufgen. O_2 in M. M.	aufgen. C in M. M.	Zeit in Tagen
1	15,30	7,65	0,0082	205,1	194,6	— 10,5	6,58	78,94	21,06	3,98	0,0035	3,67	0,0052	0,0047	0,16	0,39	3
2	14,99	7,49	0,0080	308,5	229,2	— 79,3	8,82	77,58	22,42	5,30	0,0047	2,19	0,0031	0,0033	0,26	0,67	4
3	22,77	11,38	0,0122	412,8	242,4	— 170,4	8,36	76,33	23,67	5,67	0,0045	5,71	0,0082	0,0077	0,52	1,31	6
4	20,62	10,31	0,0111	417,8	247,9	— 169,9	9,70	75,10	24,90	6,06	0,0052	4,25	0,0061	0,0059	0,71	1,80	4
5	19,35	9,67	0,0104	414,4	272,2	— 142,2	8,75	74,15	25,85	6,01	0,0047	3,66	0,0061	0,0057	0,90	2,28	4
6	26,58	13,29	0,0113	516,0	275,0	— 241,0	9,69	72,68	27,32	6,17	0,0052	7,12	0,0102	0,0061	1,22	2,79	4
7	26,40	13,20	0,0142	511,5	294,8	— 216,7	11,86	71,88	28,12	7,62	0,0064	5,58	0,0080	0,0064	1,47	3,32	4
8	37,96	18,98	0,0203	618,8	337,1	— 281,7	12,12	71,20	28,80	7,80	0,0065	11,18	0,0160	0,0138	1,97	4,52	6
9	43,05	21,52	0,0231	728,5	349,0	— 379,5	11,35	70,11	29,89	7,37	0,0061	14,15	0,0202	0,0170	2,60	5,93	7
10	43,31	21,65	0,0232	739,8	400,3	— 339,5	14,06	69,11	30,89	9,20	0,0075	12,45	0,0178	0,0157	3,16	7,24	7
11	46,36	23,18	0,0248	789,8	442,7	— 347,1	21,81	68,54	31,64	14,38	0,0117	8,80	0,0126	0,0131	3,55	8,33	6
12	48,41	24,20	0,0259	782,6	457,6	— 325,0	20,48	68,41	31,59	13,67	0,0111	10,53	0,0150	0,0148	4,02	9,56	7
13	47,39	23,69	0,0160	784,4	490,4	— 294,0	27,65	68,10	31,90	18,24	0,0148	5,45	0,0088	0,0012	4,30	9,66	7
14	49,46	24,73	0,0215	785,4	489,0	— 296,4	27,75	67,54	32,45	18,92	0,0149	5,81	0,0083	0,0066	4,56	10,21	7
15	51,60	25,80	0,0277	784,8	498,4	— 286,4	28,11	67,44	32,56	18,63	0,0151	7,17	0,0103	0,0126	4,88	11,31	6
16	51,97	25,99	0,0279	796,6	505,5	— 291,1	28,72	67,01	32,99	19,10	0,0154	6,89	0,0098	0,0125	5,19	12,35	4
17	60,58	30,29	0,0325	826,1	511,0	— 315,1	28,91	66,62	33,38	19,28	0,0155	11,01	0,0157	0,0170	5,68	13,77	4
18	108,27	54,14	0,0581	837,1	566,7	— 271,4	28,20	66,76	33,24	18,79	0,0151	35,38	0,0506	0,0431	7,26	17,36	20
19	45,11	22,56	0,0242	799,6	531,8	— 267,8	30,59	66,30	33,70	20,45	0,0164	2,11	0,0030	0,0078	7,35	18,01	5
20	74,22	36,61	0,0398	833,0	563,2	— 269,8	15,12	65,52	34,48	10,17	0,0081	26,44	0,0378	0,0317	8,53	20,65	7

Tabelle 8.

Zementation von 4 Fe + MgO durch CO bei 650° C.

Einwage: = 1,7945 g Fe_2O_3 + MgO = 1,2555 g Fe.

Versuchsdauer 122 Tage — **Aloska-Schiffchen**

	I. Gasaufgabe					II. Gasentnahme						III. O_2 und C-Bilanz					
Nr.	Aufgegeben. ccm CO	Aufgegeben. ccm O_2	Aufgegeben. g C	Anf.-druck	End-druck	Absorption	Entnommene ccm Gas	% CO	% CO_2	Entzogene ccm O_2	Entzogene g C	$\triangle O_2$ ccm	$\triangle O_2$ g	$\triangle C$ g	aufgen. O_2 in M. M.	aufgen. C in M. M.	Zeit in Tagen
1	17,54	8,77	0,0094	197,0	140,9	— 56,1	6,64	81,32	18,68	3,94	0,0036	4,83	0,0069	0,0058	0,22	0,48	5
2	20,30	10,15	0,0109	293,9	190,7	— 103,2	8,51	78,24	21,76	5,18	0,0064	4,97	0,0071	0,0045	0,44	0,86	6
3	26,26	13,13	0,0141	393,1	243,7	— 149,4	9,73	75,40	24,60	6,06	0,0052	7,07	0,0110	0,0089	0,78	1,60	6
4	32,02	16,01	0,0172	486,7	308,5	— 178,2	8,73	73,19	26,18	5,78	0,0047	10,53	0,0150	0,0125	1,25	2,64	4
5	35,61	17,81	0,0191	582,3	356,5	— 225,8	10,70	70,70	29,30	6,92	0,0057	10,89	0,0157	0,0134	1,74	3,76	5
6	43,27	21,63	0,0232	684,9	418,8	— 266,1	9,53	68,08	31,92	6,83	0,0051	14,80	0,0211	0,0181	2,40	5,27	5
7	40,90	20,45	0,0219	722,0	470,2	— 252,9	12,28	68,57	31,43	8,07	0,0066	12,38	0,0177	0,0153	2,95	6,55	6
8	40,67	20,38	0,0218	751,0	461,8	— 289,2	13,47	67,61	32,39	8,91	0,0072	11,47	0,0164	0,0146	3,46	7,77	7
9	41,58	20,92	0,0224	737,7	518,7	— 219,0	14,94	66,88	33,12	9,94	0,0080	11,98	0,0171	0,0144	3,99	8,97	8
10	43,11	21,56	0,0231	792,1	529,0	— 262,2	33,68	66,20	33,80	22,53	0,0180	— 0,97	— 0,0001	0,0051	3,99	9,40	7
11	55,40	27,70	0,0297	775,6	507,1	— 268,5	33,29	65,69	34,31	27,36	0,0178	0,34	0,0004	0,0119	4,02	10,39	4
12	51,88	25,94	0,0278	778,5	509,9	— 268,6	32,98	65,72	34,28	22,16	0,0177	3,78	0,0054	0,0101	4,19	11,23	4
13	50,82	25,41	0,0272	775,1	511,8	— 263,3	33,92	66,65	33,34	22,61	0,0181	2,80	0,0040	0,0091	4,32	11,99	5
14	54,23	27,12	0,0290	781,1	504,5	— 276,6	33,01	65,56	34,44	22,19	0,0176	4,93	0,0070	0,0114	4,54	12,94	3
15	56,03	28,01	0,0300	781,3	474,5	— 306,8	30,78	64,70	35,30	20,83	0,0165	7,18	0,0103	0,0135	4,86	14,07	4
16	55,19	27,59	0,0295	785,6	474,0	— 311,6	31,10	64,74	35,26	21,03	0,0166	6,56	0,0074	0,0129	5,09	15,15	3
17	54,93	27,47	0,0294	784,1	491,3	— 292,8	32,49	64,49	35,51	22,02	0,0174	5,45	0,0078	0,0120	5,33	16,15	4
18	61,43	30,71	0,0329	828,4	487,1	— 341,3	30,85	63,94	36,06	20,99	0,0175	9,71	0,0139	0,0164	5,76	17,52	4
19	76,91	38,46	0,0412	841,8	498,5	— 343,3	32,28	63,89	36,11	21,97	0,0173	16,49	0,0236	0,0239	6,50	19,51	4
20	166,06	83,03	0,0891	822,7	536,9	— 285,8	28,78	64,69	35,31	19,47	0,0154	64,50	0,0922	0,0737	9,38	25,65	5
21	128,96	64,48	0,0693	801,8	681,4	— 120,4	45,97	59,49	40,51	32,30	0,0246	32,18	0,0460	0,0447	10,92	29,48	5
22	76,58	38,29	0,0410	838,7	738,1	— 100,6	50,10	56,51	43,49	35,95	0,0268	— 2,34	— 0,0033	— 0,0142	10,82	28,30	6
23	51,99	25,99	0,0273	798,4	629,9	— 168,5	21,92	58,64	41,36	15,50	0,0117	10,49	0,0150	0,0156	11,29	29,60	6
24	40,43	20,22	0,0217	815,9	682,4	— 133,5	14,62	57,63	42,37	10,41	0,0078	9,81	0,0140	0,0139	11,73	30,76	6

Literaturnachweis.

1. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 13
2. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 124 (1922) 42
3. Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 892
4. Dissertation Münster 1927
5. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 13 (1897) 38
6. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 136 (1924) 79
7. Zt. f. Elektrochem. 34 (1928) 159
8. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 127 (1923) 101
9. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 167 (1927) 254
10. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 167 (1927) 315
11. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 167 (1927) 390
12. Zt. physik. Chem. 102 (1922) 1
13. Science Reports Japan (1928) 91
14. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 171 (1928) 239
15. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 149 (1925) 21
16. Deutsche Forschung 3 (1928) 63
17. Journ. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 571
18. Techn. Mitteilung. Dortmund 1929

Lebenslauf.

Am 30. Oktober 1899 wurde ich als Sohn des Apothekenbesitzers Oskar Petry in Lübbecke i. W. geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule und die höhere Stadtschule zu Lübbecke, dann das Realgymnasium zu Bünde, an dem ich im September 1917 die Notreifeprüfung ablegte, um als Fahnenjunker in den Heeresdienst einzutreten. Nach der Rückkehr aus der englischen Gefangenschaft begann ich an der Wilhelms-Universität zu Münster Chemie zu studieren. Vom Wintersemester 1923 bis zum Herbst 1924 unterbrach ich das Studium. Im April 1925 bestand ich das erste, im August 1926 das zweite chemische Verbandsexamen. Anschließend arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck an der vorliegenden Dissertation.